

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1983

ТОМ LII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.791.185

## ФОСФАТЫ УРАНА

*Кобец Л. В., Умрейко Д. С.*

Рассмотрены способы получения, устойчивость в растворах и в твердой фазе, состав кристаллогидратов ортофосфатов и конденсированных фосфатов уранила и урана (IV). Обсуждены структуры этих соединений; показано, что они представляют собой пространственные полимеры с уранилфосфатным каркасом.

Обсужден вопрос о полимеризации фосфат-аниона в процессе термического разложения. Установлено, что конденсированные полифосфаты уранила нестабильны при хранении, способны к деградации, степень которой увеличивается по мере роста длины фосфатной цепи и повышения содержания урана.

Библиография — 199 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	897
II. Ортофосфаты урана . . . . .	898
III. Конденсированные фосфаты урана . . . . .	914

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется обширный экспериментальный и теоретический материал по фосфатам. Большое разнообразие этих соединений обусловлено высокой реакционной способностью группировки  $\text{PO}_4^{3-}$ , а также возможностью различных сочетаний фосфатов. Фосфатам посвящен ряд монографий [1—3] и обзоров [4—6], в которых обобщены вопросы получения, структурного анализа, спектральных и термических свойств. Однако все еще мало работ, систематизирующих данные по фосфатам одного или нескольких близких по свойствам элементов, в том числе ортофосфатов и конденсированных фосфатов (таких, например, как работа [6], посвященная фосфатам четырехвалентных металлов [6]).

К настоящему времени накоплен обширный материал по фосфатам урана, который нуждается в обобщении. Отметим, что соединения урана представлены главным образом комплексами уранила, содержащими группировку  $\text{UO}_2^{2+}$  типа оксогрупп  $\text{MO}_2^{2+}$  и  $\text{MO}^{2+}$ , которые обладают рядом общих структурных и физико-химических свойств.

В данном обзоре предпринята попытка систематизировать имеющиеся данные по фосфатам урана. Такие задачи ставились и ранее, однако работы носили частный характер. Так, например, в работе [7] рассмотрены ортофосфаты уранила с точки зрения устойчивости их кристаллогидратных форм в изобарических условиях; в работе [8] обсуждена кристаллохимия минералов урана, в том числе и фосфорсодержащих.

Автор работы [8] отмечает, что по числу видов и разновидностей минералов класс фосфатов уранила достаточно представлен. Из 200 известных минералов он включает около 20 видов, которые можно раз-

делить на три кристаллохимические группы, исходя из величины отношения  $\text{UO}_2 : \text{PO}_4$ :

I.  $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 = 1 : 1$  — отенит-метаотенит или фосфатные урановые слюдки.

II.  $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 > 1$  — фосфуриллит.

III.  $\text{UO}_2 : \text{PO}_4 < 1$  — парсонсит.

Первую группу минералов составляют двойные фосфаты уранила с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, а также Cu, Mn, Al, Fe, водорода. Кристаллическая структура минералов первой группы слоистая. Структура метаотенита  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  исследована в работе [9] и позднее подтверждена в работе [10].

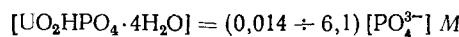
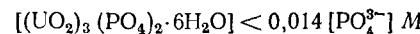
Вторая группа объединяет минералы, в которых отношение  $\text{UO}_2 : \text{PO}_4$  чаще всего составляет 3/2 или 4/3. Кристаллохимические формулы минералов этой группы окончательно не установлены, за исключением дюмонтита  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и фосфуриллита  $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [11]. Вероятно, к этой же группе минералов относятся недавно описанные фуралумит  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и уполит  $\text{Al}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$  [12, 13], которые построены аналогично дюмонтиту и состоят из слоев  $[(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_2)_3]_n$ . Кристаллохимические структуры минералов группы парсонсита еще не установлены.

Хотя в кристаллохимии соединений урана достигнуты значительные успехи, все еще остается без ответа целый ряд вопросов, относящихся и к фосфорсодержащим минералам. К ним следует отнести вопрос о том, в какой форме уран входит в состав минералов; как обеспечить надежное определение соотношения  $\text{UO}_2 : \text{PO}_4$  (ошибки в определении которого нередко приводят к неверным написаниям химических формул); как упорядочить номенклатуру соединений. Поскольку исследование минералов зачастую затруднено такими факторами, как наличие примесей, изоморфное замещение элементов, малое содержание урана и т. п., значительную помощь в определении степени гидратации, формы, в которой уран входит в состав соединений, а также в выявлении закономерностей связывания металла с различными группами атомов внутри и вне координационной сферы может оказать изучение синтетических аналогов природных соединений.

## II. ОРТОФОСФАТЫ УРАНА

### 1. Поведение в растворах

Долгое время (вплоть до 60-х годов) вопросы получения ортофосфатов уранила составляли предмет оживленной дискуссии. Одни авторы отрицали возможность выделения среднего фосфата [14], другие — однозамещенного [15]. Автор работы [16] сообщал о получении соединения  $\text{UO}_2 \cdot \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{UO}_2 \cdot \text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует двух-, трех- и однозамещенным ортофосфатам. Он отмечал влияние на состав осадков отношений  $\text{UO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  в растворе. Наиболее систематическое изучение условий образования ортофосфата урана проведено в работах [17, 18], в которых исследована растворимость ортофосфатов уранила в растворах фосфорной и хлорной кислот в широком диапазоне концентраций (0,001 — 15 M). Авторы этих работ идентифицировали три устойчивые фазы при следующих концентрациях фосфорной кислоты:



В [18] определена растворимость  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от концентраций кислоты и соли. Предположено существование в растворе комплексов  $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$  и  $\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$ .

Исследования при постоянной ионной силе растворов [19] подтвердили существование первого комплекса с константой образования 15,5,

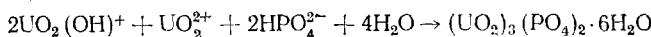
а также  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_3\text{PO}_4$  при концентрациях  $\text{PO}_4^{3-}$ , составляющих  $\sim 1$  и  $10 \text{ M}$  соответственно; константы образования их составляют 21,8 и 10,2. Растворение  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в хлорной кислоте (в отличие от фосфорной кислоты) имеет инконгруэнтный характер, зависит от площади поверхности вещества и проходит через образование труднорастворимого трехзамещенного ортофосфата [20].

К вопросам образования и устойчивости ортофосфатов в растворах фосфорной кислоты возвратились [21, 22] при изучении осаждения и диссоциации комплексов в водных растворах ортофосфорной кислоты ( $2 \cdot 10^{-8} \div 6 \text{ M}$ ) и уранилнитрата ( $3 \cdot 10^6 \div 0,5 \text{ M}$ ). Обнаружено, что в избытке последнего образуется исключительно трехзамещенный ортофосфат, который находится в равновесии с раствором при общей концентрации  $\text{PO}_4^{3-}$ , равной  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  и менее. Длительным выдерживанием среднего ортофосфата (более 24 суток) его удается перевести в двузамещенный; при этом концентрация  $\text{PO}_4^{3-}$  должна быть выше  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ . Достоинством работ [21, 22] является определение равновесных условий образования трех- и двузамещенного ортофосфатов.

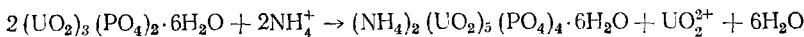
Сопоставление данных работ [17] и [21] показывает, что они значительно различаются в области низких и высоких концентраций фосфорной кислоты и согласуются в интервале  $2 \cdot 10^{-2} \div 2 \text{ M}$ . Следует отметить, что если переход кислых фосфатов в средний — обычное явление, то обратный процесс наблюдается довольно редко. Эту особенность ортофосфатов уринали отмечали также авторы работы [23], которые полностью превращали природный аналог трегерита  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$  в двузамещенный ортофосфат, выделяя его в равновесном растворе в течение шести месяцев. При хранении на воздухе средний фосфат устойчив, тогда как двузамещенный, по данным [16], превращается в трехзамещенный. Соединение  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  также устойчиво при хранении, в течение пяти лет в нем не обнаружено каких-либо изменений ни визуально, ни физико-химическими методами. Лучшим доказательством его устойчивости является факт существования в природе минерала — «водородного метаотенита».

Наибольшую сложность представляет синтез из водных растворов так называемых двойных ортофосфатов уринали, содержащих кроме  $\text{UO}_2^{2+}$  катионы других металлов. Рядом советских исследователей [24—26] показано, что в этих условиях возможно образование среднего и двойных фосфатов. Состав продуктов зависит от концентрации исходных растворов и pH среды.

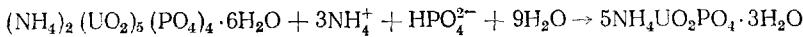
Раскрыть взаимосвязь химизма осаждения кислых, средних и двойных ортофосфатов пытались в работах [26, 27]. Авторы работы [26] при исследовании условий осаждения  $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4$  обнаружили, что продуктами реакции в зависимости от отношения U:P и pH среды могут быть средний ортофосфат и фосфатоуранилат аммония. Авторы [26] предложили схему образования последнего соединения, включающего несколько стадий. Прежде всего ион уринали в растворе рассматривается как гидролизованная частица  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  [28], благодаря которой возможно образование среднего ортофосфата:



Затем  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$  взаимодействует с ионом аммония, давая сложный фосфатоуранилат аммония:



В избытке фосфата аммония он превращается в  $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4$ :

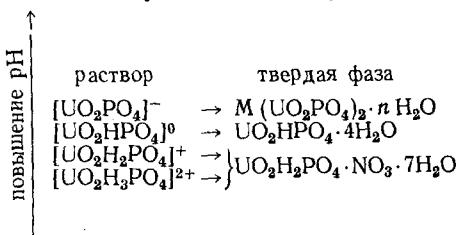


По мнению авторов [26], такие же реакции протекают при титровании солей уринали различными фосфатами (Na, K, Ca и др.). При этом предполагается, что группировка  $(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_4^{2-}$  очень устойчива и является частью ряда минералов. Для отношения U:P = 1:1 в зависимо-

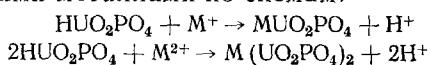
ТАБЛИЦА 1

Фосфат	ПР	Ссылки	Фосфат	ПР	Ссылки
$\text{UO}_2\text{HPO}_4$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	[32]	$\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4$	$4,36 \cdot 10^{-27}$	[33]
$\text{UO}_2\text{HPO}_4$	$2,14 \cdot 10^{-11}$	[33]	$\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4$	$3,6 \cdot 10^{-26}$	[29]
$\text{UO}_2\text{HPO}_4$	$10^{-12,0 \pm 0,1}$	[30]	$(\text{UO}_2)_3 (\text{PO}_4)_2$	$10^{-49,7 \pm 0,3}$	[30]
$\text{LiUO}_2\text{PO}_4$	$2,4 \cdot 10^{-26}$	[38]	$(\text{UO}_2)_3 (\text{PO}_4)_2$	$8,2 \cdot 10^{-50}$	[34]
$\text{NaUO}_2\text{PO}_4$	$10^{-24,21 \pm 0,07}$	[30]	$(\text{UO}_2)_3 (\text{PO}_4)_2$	$4,73 \cdot 10^{-47}$	[35]
$\text{NaUO}_2\text{PO}_4$	$6,4 \cdot 10^{-24}$	[38]	$\text{Ca}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$10^{-47,28 \pm 0,20}$	[31]
$\text{KUO}_2\text{PO}_4$	$10^{-25,5 \pm 0,1}$	[30]	$\text{Sr}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$	$10^{-48,30 \pm 0,15}$	[31]
$\text{KUO}_2\text{PO}_4$	$8 \cdot 10^{-24}$	[38]	$\text{Ba}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$10^{-49,62 \pm 0,15}$	[31]
$\text{KUO}_2\text{PO}_4$	$7,76 \cdot 10^{-21}$	[33]	$\text{Cu}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	$10^{-52,10 \pm 0,15}$	[31]
$\text{RbUO}_2\text{PO}_4$	$1 \cdot 10^{-27}$	[38]	$\text{Zn}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 7,8 \text{H}_2\text{O}$	$10^{-46,77 \pm 0,35}$	[31]
$\text{RbUO}_2\text{PO}_4$	$10^{-25,72 \pm 0,15}$	[30]	$\text{Co}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$10^{-46,80 \pm 0,20}$	[31]
$\text{CsUO}_2\text{PO}_4$	$10^{-25,41 \pm 0,20}$	[30]	$\text{Ni}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$10^{-46,86 \pm 0,25}$	[31]

сти от pH предлагаются следующая схема устойчивости комплексов:



Анализируя работу [26], нельзя не заметить ряда несоответствий. Прежде всего непонятно, как процессу получения фосфатоуранилата аммония может предшествовать образование двух соединений:  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$  — наиболее труднорастворимого в ряду ортофосфатов уранила (табл. 1), а также весьма устойчивого, по мнению авторов [26], продукта с группировкой  $(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_4^{2-}$ , которые лишь за время титрования превращаются в фосфатоуранилат аммония. Утверждения авторов [26] о присутствии  $(\text{UO}_2)_5(\text{PO}_4)_4^{2-}$  в некоторых минералах и, в частности, в фосфуранилите, не подтвердились более поздними структурными исследованиями [11]. Зависимость состава продуктов взаимодействия от pH среды отмечалась также в работе [29]. Авторы работы [7] рассматривали все двойные фосфаты и, следовательно, минералы шестивалентного урана как соли  $\text{H}\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в которой водород замещен щелочными и щелочно-земельными металлами по схемам:



При синтезе двойных фосфатов уранила авторам [29] удавалось избежать трудностей их получения, обрабатывая порошки двузамещенного фосфата уранила 4*N* растворами хлоридов соответствующих металлов.

Условия получения ортофосфатов уранила, а также их растворимость исследовали в работах [30—34, 36—38]. Данные по растворимости ортофосфатов уранила суммированы в табл. 1. Видно, что растворимость фосфатов уранила со щелочными металлами уменьшается в ряду  $\text{Na} > > \text{Cs} > \text{K} > \text{Rb} > \text{NH}_4$ , а для двухвалентных металлов — в ряду  $\text{Zn} \approx \text{Co} \approx \approx \text{Ni} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} \geqslant \text{Cu}$ .

## 2. Кристаллогидраты ортофосфатов уранила

В работах по растворимости состав кристаллогидратов, как правило, не обсуждается, а при изучении физико-химических свойств твердых образцов данные различных авторов о содержании воды между собой

ТАБЛИЦА 2

Состав кристаллогидратов ортофосфатов уринала и температурный интервал их устойчивости при давлении паров воды  $92,5 \pm 0,5$  мм рт. ст. [7]

Исходный ортофосфат	Число молей воды					
	6	4	3	2	1	0
$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	20—50	—	60—80	90—160	$>170$
$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	20—120	—	—	160—220	$>300$
$\text{LiUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	20—70	80—120	120—170	—	$>190$
$\text{NaUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	20—70	—	90—160	$>170$
$\text{KUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	20—70	—	(0,5 $\text{H}_2\text{O}$ ; 80—150)	$>400$
$\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	20—80	—	(0,5 $\text{H}_2\text{O}$ ; 130—140)	$>140$
$\text{Mg}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	100	110	—	120—170	180—200	$>230$
$\text{Ca}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	—	110	—	140—200	—	$>240$
$\text{Sr}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	75—105	—	—	110—190	—	$>200$
$\text{Ba}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\sim 60$ —70	—	—	100—180	—	$>200$

не согласуются. Так, для трехзамещенного ортофосфата авторы работы [17] сообщают о получении  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; есть данные об образовании гептагидрата [16] и тригидрата [24]. Предлагается также методика синтеза гекса- и тетрагидратов [17, 39]. Для двузамещенного ортофосфата мнения различных авторов более однозначны (за исключением работы [40], в которой сообщается о гидрате  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ); ему приписывается состав  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Сильно различаются составы кристаллогидратов двойных фосфатов уринала. Авторы работы [7] определили области устойчивости кристаллогидратов при изобарическом термическом разложении с постоянным парциальным давлением паров воды над кристаллогидратами, приведенные в табл. 2.

Процессы термической дегидратации ортофосфатов уринала, несмотря на ряд различий данных разных авторов, рассматриваются упрощенно с позиций образования промежуточных гидратов и безводных солей и различаются лишь стадийностью удаления воды и температурным интервалом. Для подтверждения сказанного достаточно привести данные работ по дегидратации двузамещенного ортофосфата. В работе [16] считается, что  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образуется при нагревании тетрагидрата и устойчив до  $110^\circ$ ; безводный фосфат существует в интервале  $150—500^\circ$ . Автор работы [41] наблюдал потерю 3,5 молей воды в интервале  $30—180^\circ$ , а полное обезвоживание — при  $230—250^\circ$ . По данным [42], три моля воды удаляются до  $60^\circ$  с образованием моногидрата, стабильного в интервале  $60—120^\circ$ . Автор работы [40] утверждал, что вся кристаллизационная вода удаляется при  $170^\circ$ . Наконец, в [43] сообщается об удалении 2,5 молей воды при  $60—70^\circ$ , а всей кристаллизационной воды — при  $\sim 220^\circ$ . Столь же противоречивы сведения относительно дегидратации трехзамещенного и двойных фосфатов [16, 29, 39, 44].

### 3. Ортофосфаты U(IV)

Поскольку вопросы синтеза фосфатов урана (IV) подробно изложены в [6], остановимся на них кратко.

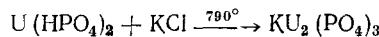
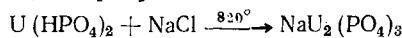
Попытки получения ортофосфатов U(IV) отмечались в начале столетия. Автор работы [45] сообщал об ортофосфатах, которым приписан состав  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{U}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{UCl}_4 \cdot \text{HCl}$ ;  $\text{M}_2\text{U}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ). Они образуются при сплавлении  $\text{UO}_2$  с метафосфатами или пирофосфатами в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Позднее вопросами синтеза и растворимости двузамещенного ортофосфата занимался автор работы [46]; им выделено гелеобразное соединение  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При выдерживании соединения в равновесии с фосфорной кислотой оно превращалось в гексагидрат, а при концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  выше  $9,8 \text{ M}$  — в  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В [47] сообщалось о получении гидратов  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В работе [48] изучена растворимость  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в растворах фосфорной кислоты

и обнаружено, что она проходит через максимум, вызванный образованием недиссоциированной формы  $U(HPO_4)_2$ . Определены константы устойчивости комплексов  $U(HPO_4)^{2+}$ ,  $U(HPO_4)_2$ ,  $U(HPO_4)_3^{2-}$ ,  $U(HPO_4)_4^{4-}$ ;  $\lg \beta$  для них составляет 12,0; 22,0; 30,6; 38,6 соответственно.

Не решен вопрос синтеза трехзамещенного ортофосфата. Выше было замечено, что в [45] не удалось получить средний фосфат путем взаимодействия растворов  $UCl_4$  и трехзамещенного фосфата натрия, тогда как в [49, 50] утверждается, что это соединение образуется и устойчиво при  $800^\circ$ , а по данным [51] — даже до  $900—1200^\circ$ . В свою очередь, автор работы [39] показал, что трехзамещенный ортофосфат при  $600^\circ$  не существует, а продукт, имеющий такое же отношение  $U:P$ , представляет собой смесь пирофосфата и двуокиси урана.

Ортофосфаты урана общей формулы  $MU_2(PO_4)_3$  ( $M=Na, K$ ) предлагаются получать взаимодействием окислов урана  $UO_2$  и  $UO_3$  с пирофосфатом циркония в расплавах хлоридов натрия и калия, а также при взаимодействии расплавов с двузамещенным фосфатом урана в инертной атмосфере по реакциям [52]:



#### 4. Условия получения

В работе [53] фосфат  $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$  был синтезирован по методике Шраера и Баеса [17] и имел состав, отвечающий приведенной формуле. Области устойчивости его кристаллогидратных форм при комнатной температуре определены выдерживанием образцов в равновесных условиях при различных давлениях насыщенных водяных паров. Тетрагидрат устойчив до давлений 0,15 мм рт. ст., при более низких существует моногидрат; гидраты взаимно обратимы. Продукты с двумя и тремя молекулами воды представляют смесь моно- и тетрагидратов. В связи с этим существование гидрата состава  $UO_2HPO_4 \cdot 2.5H_2O$ , упоминавшегося в работе [40], представляется маловероятным. При взаимном переходе одной кристаллогидратной формы в другую обращает на себя внимание перестройка структуры фосфата, сопровождающаяся стадией аморфизаций с последующей кристаллизацией новой фазы. Отмеченный эффект обнаружен рентгенографически и термическим анализом, появлением экзоэффекта на кривой ДТА при  $70^\circ$  в процессе обезвоживания двузамещенного ортофосфата [53].

В работе [54] для получения трехзамещенного ортофосфата использовались различные методики [17, 24, 39], в том числе гидротермальные синтезы (табл. 3). В последних эквимолярную смесь 0,1 M растворов уранилнитратов либо стехиометрические количества  $UO_3$  и 0,1 M  $H_3PO_4$  [54] помещали в ампулы, запаивали и выдерживали при  $150^\circ$  в течение 3—4 суток. Рентгенограммы веществ, полученных в гидротермальных условиях и при гидролизе двузамещенного ортофосфата уранила, совпадают, но не согласуются с данными работы [55]. При взаимодействии уранилнитрата с  $Na_2HPO_4$  [24] выпадал осадок, состав которого отвечал формуле  $NaUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$  (табл. 3). Из разбавленных (0,01 M) растворов нитрата уранила и фосфорной кислоты образуется аморфный трехзамещенный ортофосфат, связывающий  $\sim 6$  молей воды; он устойчив на воздухе, а в сухой атмосфере постепенно теряет воду до тетрагидрата. Кристаллический  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  устойчив при комнатной температуре при различных давлениях паров воды в пределах 0—12 мм рт. ст.

Для получения двойных фосфатов уранила необходимо строго поддерживать определенные значения pH в растворах. На примере фосфатоуранилата аммония видно, что только при pH 4,6—4,8 из растворов уранилацетата и двузамещенного фосфата аммония удается выделить соединение, состав которого отвечает формуле  $NH_4UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$  [56]. В [57] обнаружено, что в системе  $NH_3—UO_2—H_3PO_4—H_2O$  существуют

ТАБЛИЦА 3

Состав ортофосфатов урина, полученных различными методами

№	Условия синтеза	Содержание компонентов в твердой фазе, %				Состав
		U	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na	H <sub>2</sub> O	
1	0,001M UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> и H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; 25° С [17]	63,4	13,2	—	9,7	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
2	То же [17]	62,4	12,5	—	6,9	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6·3H <sub>2</sub> O
3	Гидротермальный синтез, 0,1M UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> и H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; 150° С, 72 ч [54]	66,8	13,4	—	6,9	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
4	Гидротермальный синтез 0,1M UO <sub>3</sub> и H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (U:P=3:2); 150° С, 72 ч [54]	65,9	13,6	—	6,5	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
5	Гидролиз UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O водой; 100° С, 2 ч [39]	67,1	13,7	—	6,8	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
6	0,001M UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> и 0,015M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; 25° С [24]	53,4	15,6	4,0	12,5	NaUO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O
7	0,01M UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> и 0,15M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; 25° С [24]	52,9	16,3	4,2	12,9	NaUO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O
8	Гидролиз NH <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O при кипячении с 0,8M HNO <sub>3</sub> [17]	54,2	16,9	—	12,3	NH <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O

два фосфата урина, один из которых содержит 3,8, а другой 8,8% NH<sub>3</sub> [57].

Соединение U(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, полученное в соответствии с методикой работы [48], представляет собой желатинообразный осадок, который не кристаллизуется при длительном выдерживании (20—30 суток) в равновесных растворах при комнатной и повышенной температурах [58]. Для улучшения механических свойств осадка опробовано его высаливание различными органическими растворителями. Лучшие результаты достигнуты при использовании изопропилового спирта в соотношении восстановленный раствор: спирт ≈ 1 : 4 [58]. Хотя образующийся осадок был рентгеноаморфен, он легко фильтровался, отмывался и высушивался. Получить гидраты с большим или меньшим, чем 4H<sub>2</sub>O, содержанием кристаллизационной воды по методикам работ [46, 47] не удалось. Гидраты с 2,5 и 1,5 молями воды получаются длительным выдерживанием U(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O в равновесных условиях при различных давлениях насыщенных паров H<sub>2</sub>O. Тетрагидрат устойчив до  $p_{H_2O}=5$  мм рт. ст., в интервале 4—2 мм рт. ст. стабилен U(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, а при более низких давлениях паров воды стабилен U(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1,5H<sub>2</sub>O.

Для решения вопроса о возможности получения среднего ортофосфата [58] воспроизвелись условия его синтеза в соответствии с работой [49] из растворов UCl<sub>4</sub> и трехзамещенного фосфата натрия с последующим прокаливанием осадков до 600°. В результате оказалось, что при pH>6 осадок представляет собой гидроокись урана, а в кислых растворах образуется либо двузамещенный фосфат, либо фосфорхлорприводное состава 58,6% U; 20,1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 6,1% Cl; 8,4% H<sub>2</sub>O, прокаливание которого при 600°, хотя и приводило к получению продукта, близкого по составу к U<sub>3</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (64,3% U; 23,6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), однако давало смесь орто- и пирофосфатов и двуокиси урана. Получить средний фосфат не удалось также путем длительного гидролиза U(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (20 суток) при повышенных температурах. Таким образом, трехзамещенный ортофосфат получить не удается, а продукты, близкие к нему по составу, ошибочно принимались за средний фосфат урана(IV).

## 5. Физико-химические свойства

До сравнительно недавнего времени данные по этому вопросу ограничивались работами [31, 40, 59, 60]. В работе [59] приводится упрощенная трактовка наблюдаемых в ИК-спектре полос поглощения, сводя-

**ТАБЛИЦА 4**

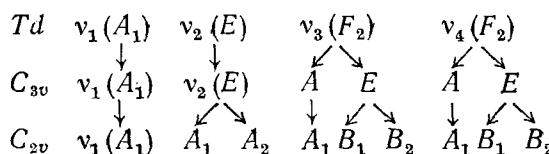
Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) двузамещенных ортофосфатов U(VI) и U(IV)\* [64]

$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
254	250	—	$\nu_2(\text{UO}_2^{2+})$
290	287	—	$\nu(\text{U}-\text{OPO}_3)$
460	—	415	$\nu_2(\text{HPO}_4^{2-})$
544; 623	500; 533; 621	540; 610; 625	$\nu_4(\text{HPO}_4^{2-})$
825 (844)	850 (867)	—	$\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$
923	926	—	$\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$
—	990	920	$\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$
990 (990); 1105	1055; 1120	980; 1060; 1150	$\nu_3(\text{HPO}_4^{2-})$
—	1235	1265	$\delta(\text{POH})$
1640	1618	1625; 1700	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1750; 2200	—	—	$\text{H}_9\text{O}_4^+$
—	$238 \pm 20$	2400	$\nu(\text{POH})$
3300 $\pm$ 20	$3500 \pm 10$	3200; 3400	$\nu(\text{OH})$

\* В скобках приведены частоты, найденные в КР-спектрах.

щаяся к отнесению их к различного рода колебаниям иона уранила, его обертонам и составным частотам. Другие работы не содержат детального отнесения полос поглощения всех групп соединения, и, кроме того, в них отсутствует обсуждение частот колебаний воды, которые вносят существенный вклад в формирование спектров комплексных соединений урана.

Характерные области поглощения каждой из составных групп ортофосфатов уранила хорошо известны [3, 61—63]. Свободный ортофосфат-ион обладает тетраэдрической конфигурацией и имеет четыре основных типа колебаний с частотами  $\nu_1(A_1) \sim 940 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2(E) \sim 420 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3(F_2) \sim 1020 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_4(F_2) \sim 560 \text{ см}^{-1}$ , из которых в ИК-спектре активны два трижды вырожденных колебания [3, 62]. Под влиянием координации к металлу симметрия иона  $\text{PO}_4^{3-}$  может понижаться от  $Td$  до  $C_{3v}$  или  $C_{2v}$ , что сопровождается следующими изменениями спектральных характеристик:



В ИК-спектре  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в области колебаний  $\nu_3(F_2)$  имеются две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 990 и 1105  $\text{cm}^{-1}$ ; полоса  $\nu_4(F_2)$  также расщеплена на две компоненты. Это позволяет считать искажение симметрии фосфатного тетраэдра близким к  $C_{3v}$  [64, 65] (табл. 4).

В области валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  присутствует широкая интенсивная полоса с максимумом около  $3300 \text{ см}^{-1}$ , переходящая в полосу  $2200 \text{ см}^{-1}$ , а в области  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  наблюдаются две полосы при  $1640$  и  $1750 \text{ см}^{-1}$ . На основании наличия широких полос средней интенсивности при  $1750$  и  $2200 \text{ см}^{-1}$  первоначально предполагалось, что часть воды в исследуемом соединении находится в виде ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  [66—68], образующегося в результате переноса протона от  $\text{HPO}_4^{2-}$  к  $\text{H}_2\text{O}$ . В пользу этого предположения говорит и отсутствие поглощения  $\delta(\text{POH})$  в области  $1200$  и  $2400 \text{ см}^{-1}$  [62, 69].

Однако исследование ПМР-спектров  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [70] показало отсутствие характерных для кристаллизационной воды и ионов гидро-

ксония полос шириной 10—15 Гс и 20 Гс соответственно [71—74]. Вместо них в спектре имеется одна узкая полоса шириной всего 0,1 Гс, которая при понижении температуры уширяется с сохранением синглетной структуры. Эта узкая линия соответствует слабо связанным молекулам воды и протонам с высокой диффузионной подвижностью, что позволяет сделать вывод о гидратации протона молекулами воды и образовании оксониевой группировки состава  $H_9O_4^+$ . В качестве критерия, позволяющего различать  $H_3O^+$  и более сложные оксониевые группировки принималось отсутствие полносимметричных деформационных колебаний  $H_3O^+$  в спектрах комбинационного рассеяния в области  $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$  [75]. О чрезвычайно высокой подвижности протона и молекул воды в  $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$  свидетельствует легкость дейтерирования образца [70]. Для полного изотопного замещения достаточно выдержать образец в атмосфере паров  $D_2O$  в течение суток.

Все это позволяет предположить, что двузамещенный ортофосфат обладает полимерной структурой, включающей уранилфосфатные слои; вода располагается в межслоевом пространстве, по которому свободно перемещается подвижный протон.

При переходе к  $UO_2HPO_4 \cdot H_2O$  наблюдается усложнение ИК- и ПМР-спектров; в ИК-спектрах полоса  $v_3(F_2)$  остается, как и ранее, расщепленной на две компоненты ( $1055$  и  $1120 \text{ см}^{-1}$ ) со сдвигом составляющих в коротковолновую сторону на  $65$  и  $15 \text{ см}^{-1}$ . Параллельно с этим уменьшается расщепление  $\Delta v_3$  до  $65 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаются активизация колебания  $v_1(A_1)$  ( $990 \text{ см}^{-1}$ ), а также появляется дополнительная полоса  $v_4(F_2)$  при  $500 \text{ см}^{-1}$ . Интересно, что в спектре моногидрата присутствуют полосы при  $1235$  и  $2380 \text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных и деформационных колебаний групп РОН кислых ортофосфатов. Спектр ПМР соединения  $UO_2HPO_4 \cdot H_2O$  имеет вид, обычный для кислых солей, содержащих кристаллизационную воду и протон кислой фосфатной группировки. Молекулам кристаллизационной воды соответствует дублет шириной  $13,1 \text{ Гс}$ . Рассчитанные для него величины второго момента [76] и межпротонного расстояния [77], равные  $17,7 \text{ Гс}^2$  и  $1,65 \text{ \AA}$ , типичны для молекул кристаллизационной воды. Центральная узкая компонента шириной  $1,3 \text{ Гс}$  характеризуется величинами второго момента  $2,2 \text{ Гс}^2$ .

Таким образом, переход от тетра- к моногидрату двузамещенного ортофосфата уранила приводит к фиксации подвижного протона фосфатной группировки и образованию кислой соли. Выше отмечалось, что этот процесс сопровождается перестройкой структуры [53].

К настоящему времени известно относительно немного соединений, содержащих оксониевые группировки в твердом состоянии. Подобные образования общей формулы  $H_{2n+1}O_n^+$  весьма характерны для растворов сильных кислот [75, 78—80]. В последние годы благодаря совершенствованию физико-химических методов исследования обнаружено существование иона диоксония  $H_5O_2^+$  в гидратах ряда сложных комплексных кислот:  $H_3PWO_4 \cdot 6H_2O$  [81],  $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$  [82],  $H_9O_4^+$  в  $H_9O_4CF_3SO_3^+$  [83],  $H_9O_4Cl \cdot 2H_2O$  [84].

Наличие у двузамещенного ортофосфата уранила группировки  $H_9O_4^+$  выделяет его из ряда кислых фосфатов с фиксированным протоном и обуславливает его электропроводность. Известно, что присутствие протонного газа, способного двигаться вдоль линий водородных связей, обнаружено при изучении электропроводности некоторых веществ [85—90]. Проводимость, вызванная миграцией протона в решетке, увеличивается с повышением температуры. Действительно, электропроводность спрессованного в виде таблетки образца  $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$  при постоянном стабилизированном напряжении  $3$ — $6 \text{ В}$  [70], начиная с  $72^\circ$  резко возрастает по сравнению с исходной ( $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) — почти на шесть порядков и достигает в максимуме  $0,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $90^\circ$ , а затем так же резко падает. Аналогично, высокая протонная проводимость указанного фосфата обнаружена другой группой исследователей [91] в интервале температур  $20$ — $60^\circ$ . Анионная и электронная проводимость при этом пренебрежимо малы. Эти же авторы сообщают [92], что при  $100^\circ \text{ С}$

протонная проводимость  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  составила  $7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , тогда как электронная  $\sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Авторы работы [92] обсуждают возможность применения указанного фосфата в электрохимических устройствах за счет использования таких свойств соединения, как малая растворимость, коррозионная устойчивость, легкость механической обработки, способность работать в интервале  $0$ — $100^\circ$ . По оценке [92], элемент, имеющий электроды из  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{TiFeH}_2$  и двузамещенный фосфат уранила в качестве электролита, будет иметь электродвигущую силу  $0.8 \text{ В}$  и теоретическую удельную энергию  $294 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{кг}$ . Те же авторы [93, 94] методом ЯМР обнаружили, что рассматриваемое соединение в интервале температур  $0$ — $30^\circ$  претерпевает фазовый переход, вызванный упорядочением водородных связей в структуре; в работе [95] установлено наличие диффузии водорода при  $20$ — $70^\circ$ .

Сопоставление данных, полученных нами [53, 64, 70], с данными работ [91—95] показывает, что количественные значения электропроводности, температурный интервал, а также объяснение причин возникновения проводимости миграцией весьма подвижных протонов и молекул

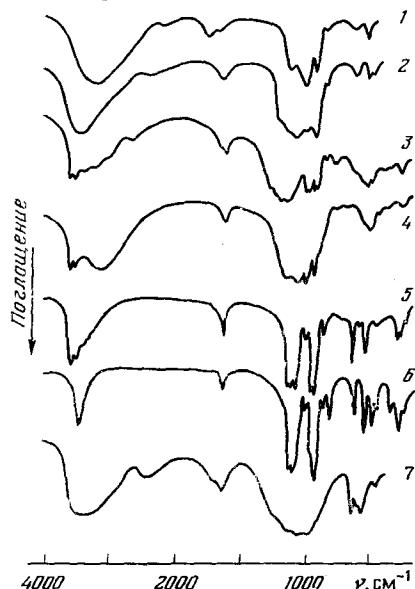


Рис. 1. ИК-спектры ортофосфатов урана: 1 —  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [64]; 2 —  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [64]; 3 —  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [102]; 4 —  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [102]; 5 —  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [109]; 6 —  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [109]; 7 —  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [58]

воды в целом согласуются; совпадают и взгляды на структуру соединения. Высказанное нами предположение о слоистом характере вещества, образованного уранилфосфатным каркасом  $(\text{UO}_2\text{PO}_4)_n^{n-}$ , подтверждено расчетом [96, 97] фрагмента слоя  $[(\text{UO}_2)_n\text{PO}_4]^{n+}$  симметрии  $D_{2d}$ , в котором тяжелые атомы урана практически покоятся и кинематические взаимодействия через них передаются слабо. Рассчитанные значения колебательных частот достаточно хорошо согласуются с экспериментальными для двузамещенного и двойных ортофосфатов уранила и отражают то обстоятельство, что расчетный фрагмент модели слоя дает достаточно хорошее качественное описание особенностей их строения.

Выводы о структуре двузамещенного и двойных ортофосфатов уранила подтверждены кристаллографическими данными для  $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [98], двузамещенного ортофосфата [99, 100] и фосфатоуранилата меди [101]. Структура  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  построена из слоев, включающих ионы  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , и чередующихся двумерных сеток, содержащих молекулы воды. Расстояние  $\text{U}-\text{O}(\text{PO}_4)$  составляет  $2,307 \text{ \AA}$ . В этом соединении существует система сильных водородных связей с расстояниями  $\text{O} \dots \text{O}$  от  $2,56$  до  $2,81 \text{ \AA}$ , обеспечивающая миграцию протона и, следовательно, электропроводимость вещества. При замещении протона ионом металла или аммония наблюдается резкое снижение протонной проводимости. Такой же результат достигается и при удалении части воды, как, например, в моногидрате двузамещенного ортофосфата.

К настоящему времени не установлены структуры одно- и трехзамещенных ортофосфатов уранила и фосфатов урана (IV). Для выяснения структурных особенностей этих соединений проанализируем их спектры. При переходе от  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (последнее соединение стабильно при давлении паров воды  $0,1 \text{ mm rt. st.}$ ) происходит упрочнение связи уран — кислород в группировке уранила (частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  повышаются [102]). Все полосы поглощения, относящиеся к колебаниям группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , представляют собой дублеты (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах поглощения гидратов однозамещенного ортофосфата уранила\*

$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2(\text{D}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2(\text{D}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	Отнесение [102]
259	260	260	260	$\nu_2(\text{UO}_2^{2+})$
351 (365); 391 (400); 492; 536	346; 388; 503; 543	369; 430 (445); 505;	370; 423; 508	$\delta(\text{PO}_2)$
561; 631; 765	425; 465; 555	559; 672; 753	558	$\omega(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$
836 (835)	836	(860)	—	$\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$
900 (912)	900	900 (920)	900	$\nu_s(\text{PO}(\text{H}))$
921	924	933	933	$\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$
973; 991	974; 999	999	999	$\nu_{as}(\text{PO}(\text{H}))$
1084 (1064)	1074	1064 (1058)	1070	$\nu_s(\text{PO}_2)$
1109	1103	—	—	$\nu_{as}(\text{PO}_2)$
1131 (1130)	1127	—	—	$\nu_s(\text{PO}_2)$
1183	1175	1163	1159	$\nu_{as}(\text{PO}_2)$
1220; 1280	825; 860	—	820	$\delta(\text{POH}, \text{POD})$
1600; 1627	1147	1588	1143	$\delta(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$
2400	1800	—	—	$\nu(\text{OH}, \text{O}—\text{H} \dots \text{O})$
2700; 3000	2100; 2247	3137	2250	$\nu(\text{PO}—\text{H}, \text{PO}—\text{D})$
3200; 3360; 3530; 3572	2352; 2576; 2621; 2660	2522; 3577	2573; 2612; 2656	$\nu(\text{OH}, \text{OD})$

\* В скобках приведены частоты, найденные в КР-спектрах.

Предполагается, что дублетная структура полос поглощения вызвана существованием неравноценных фосфатных групп (см. табл. 5). Одной из возможных причин неравноценности фосфатных групп может быть различное влияние водородных связей молекул воды на каждую из групп  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . В случае моногидрата, когда воздействие со стороны молекул воды ослабляется, расщепление линий поглощения  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -групп исчезает.

О существовании в  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  системы сильных водородных связей и об участии в них фосфат-аниона свидетельствует наличие поглощения в области валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$ , простирающегося от 3600 до 2600  $\text{см}^{-1}$ , полоса средней интенсивности при 2550—2100  $\text{см}^{-1}$  и широкие полосы поглощения в области деформационных колебаний группы Р—ОН (1300—1100  $\text{см}^{-1}$ ). Протоны группировок  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , по-видимому, участвуют в образовании Н-связей с молекулами воды, что приводит к возникновению мостиковых структур О...О [102—106]. Сравнение спектров образцов однозамещенного ортофосфата, гидратированных в различной степени, позволяет высказать суждение и о состоянии воды в соединении. Расщепление полосы  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  на две компоненты при 1600 и 1627  $\text{см}^{-1}$  в спектре  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , усиливающиеся при понижении температуры, показывает, что молекулы воды в рассматриваемом соединении структурно неравноценны. В спектре моногидрата обнаружена лишь одна полоса 1588  $\text{см}^{-1}$  при наличии общей тенденции к сужению полос  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{POH})$ . Одновременно с этим исчезает широкая область поглощения с максимумом при 2400  $\text{см}^{-1}$  и сохраняются две полосы  $\nu(\text{OH})$  при 3572 и 3530  $\text{см}^{-1}$ . Высокие значения  $\nu(\text{OH})$  и низкое значение  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  свидетельствуют о малом искажении молекулы воды в моногидрате под действием водородных связей. Вместе с тем трудность удаления последней молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  предполагает ее сильное связывание в структуре, что возможно при наличии координации к урану. В ИК-спектре (рис. 1) присутствуют полосы либрационных колебаний воды, чувствительные к дейтерированию и к понижению температуры

ТАБЛИЦА 6

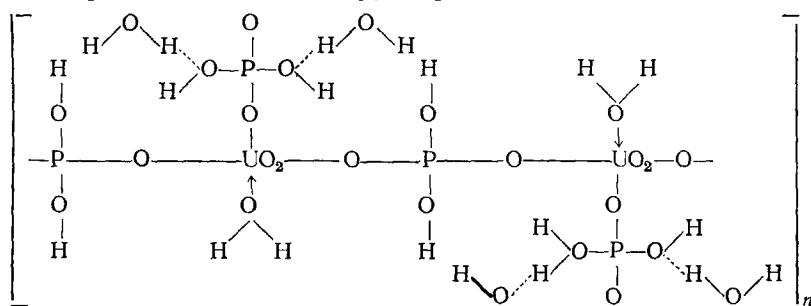
Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах поглощения кристаллогидратов трехзамещенного ортофосфата уранила [109]\*

$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Отнесение
217 (222)	220	225 (219)	$\delta(\text{U}-\text{OPO}_3)$
250	226	241 (245)	$\nu_2(\text{UO}_2^{2+})$
286 (285)	279 (289)	327	$\nu(\text{U}-\text{OPO}_3)$
(450)	—	428; 461 (464)	$\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$
450	375	—	$\omega(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$
533; 570 (576); 628 (625)	534; 565 (575); 621 (620)	531; 648 (615)	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$
720 (736)	(583)	—	$\omega(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$
852 (853, 865)	850 (849, 859)	804 (816); 860 (850)	$\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$
933; 950	928; 948	925; 936; 952 (950)	$\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$
992(1002); 1000(1028)	990 (1008); 1000 (1031)	993 (1040); 1000 (1037)	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$
1076 (1105); 1123; 1143 (1150)	1076 (1009); 1123; 1143 (1152)	1080 (1072); 1143 (1135)	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$
1600; 1618; 1631; 1675	1126; 1168; 1209	1610	$\delta(\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O})$
3225; 3325; 3390; 3598; 3575	2382; 2498; 2564; 2600; 2650; 2721	3450	$\nu(\text{OH}, \text{OD})$

\* В скобках приведены частоты, найденные в КР-спектрах.

[102]. Подобное разделение протонов подтверждено методом ПМР. Выделение резонансных линий молекул воды сделано с помощью атласа спектров, кристаллогидратов [107].

Подобно двузамещенному ортофосфату,  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — полимер, в котором одна фосфатная группировка связывает ионы уранила в уанилфосфатную цепь, а другая является концевой. Одна молекула воды координирована непосредственно к атому урана, а две другие связываются водородными связями с группировками  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :



Предлагаемая схема хорошо объясняет легкость гидролиза однозамещенного ортофосфата с отщеплением концевой группы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  под действием воды и полярных растворителей, обратимое удаление двух молекул воды при низких температурах и разрушение соединения в процессе отщепления последней ее молекулы. Координационное число уранила в этом соединении, вероятно, равно четырем (значение энергии чисто электронного перехода составляет  $20\ 278\ \text{см}^{-1}$  [108]).

В ИК-спектре  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  линия поглощения, отвечающая колебаниям  $\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$ , представляет собой дублет (табл. 6) [109]. Проявляется в виде дублета полносимметрическое валентное колебание  $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$ . Наблюдаемое расщепление и активизация в ИК-спектре полосы  $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$  свидетельствует о присутствии в структуре вещества двух видов уанильных группировок, имеющих низкосимметрическое окружение. Характер поглощения фосфатной группировки говорит о ее сильном искажении, вероятно, до симметрии  $C_{2v}$ . Частоты  $\nu_3(F_2)$  и  $\nu_4(F_2)$

расщепляются каждая на три компоненты [103]. Активизируется в ИК-спектре полоса  $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ . Для гексагидрата спектры поглощения ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  аналогичны спектрам тетрагидрата, хотя полосы отличаются диффузностью и некоторым уширением. Напротив, в спектрах моногидрата (табл. 6) спектр поглощения иона  $\text{PO}_4^{3-}$  имеет меньшее количество полос, что соответствует повышению симметрии этого иона по сравнению с тетрагидратом. Вероятно, в трехзамещенном ортофосфате уранила ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  координированы к  $\text{UO}_2^{2+}$  по типу мостиковых бидентатных анионов с образованием уранилфосфатных слоев.

Частоты деформационных колебаний  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  свидетельствуют о неравнозначности молекул воды в составе кристаллогидратов, а поглощение при 460 и 720  $\text{cm}^{-1}$ , чувствительное к снижению температуры [110, 111] и дейтерированию ( $K=1,26$ ), соответствует либрационным колебаниям воды.

В работе [112] высказано предположение, что либрационные частоты воды проявляются не только в случае непосредственной координации  $\text{H}_2\text{O}$  к атому металла, но и при образовании системы водородных связей. Однако в случае тетра- и особенно моногидрата, для которого полоса  $\nu(\text{OH})$  имеет полуширину всего  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  с максимумом при 3450  $\text{cm}^{-1}$ , последний эффект, по-видимому, незначителен. Напротив, в спектре гексагидрата полосы колебания  $\text{OH}$ -группы значительно уширяются (до 1300  $\text{cm}^{-1}$ ), по-видимому, за счет водородного связывания с избыточными молекулами воды. Анализ спектров позволяет сделать вывод, что в уранилфосфатном слое одна молекула воды координирована к иону уранила, тогда как другие располагаются в межслоевом пространстве.

Что касается  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , то в целом спектр этого соединения имеет диффузное поглощение  $\text{PO}_4^{3-}$ -групп и молекул воды [58] (см. табл. 4, рис. 1). Симметрия фосфат-аниона искажена до симметрии, близкой к  $C_{2v}$ . В области  $\nu(\text{OH})$  присутствует очень широкая ( $S_{1/2} = 500 \text{ cm}^{-1}$ ), сложного строения полоса с максимумами при 3400 и 3200  $\text{cm}^{-1}$ , на фоне которой можно выделить полосу с максимумом при 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Указанная полоса, а также плечо при 1265  $\text{cm}^{-1}$ , соответствуют валентным и деформационным колебаниям группы  $\text{P}-\text{OH}$ , типичным для кислых фосфатов [62, 63].

## 6. Особенности термического разложения

Процессы термического разложения кристаллогидратов, включающие, как правило, дегидратацию, зависят от состояния аниона и молекул воды в соединении [5]. Выше было отмечено, что все исследуемые ортофосфаты являются пространственными полимерами, в которых анион  $\text{PO}_4^{3-}$  координирован к атому урана, а молекулы воды либо являются подвижными межслоевыми, либо дополняют внутреннюю сферу комплекса. Это обусловливает значительное многообразие форм связывания воды как с ураном, так и с ближайшими группировками путем образования различных типов H-связей с анионами соседних слоев и с межслоевыми молекулами воды.

Рассмотрим, как изменяется поведение ортофосфатов уранила при нагревании в зависимости от указанных факторов. Наиболее сложно протекает разложение двухзамещенного ортофосфата уранила. В этом процессе можно выделить ряд особенностей.

1. Удаление воды начинается при относительно низких температурах, ненамного превышающих комнатную.

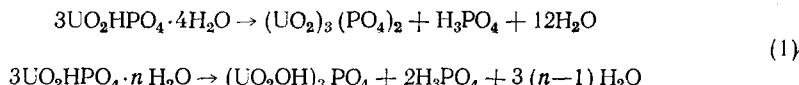
2. В процессе дегидратации  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  до моногидрата осуществляется фазовый переход.

3. При нагревании наблюдается полимеризация фосфат-аниона при температуре 100°, еще до удаления всей кристаллизационной воды. С повышением температуры количество полимерных форм возрастает.

4. В продуктах разложения обнаруживается до  $\sim 6,5\%$  свободной фосфорной кислоты.

5. При 500—600° обнаружена сублимация фосфорного ангидрида. Легкость удаления воды хорошо согласуется с предположением о межслоевом размещении молекул  $H_2O$  и с увеличением подвижности молекул с повышением температуры. В то же время с возрастанием температуры увеличивается вероятность движения протонов по системе водородных связей, и в электрическом поле это движение приобретает упорядоченный характер. Попутно следует отметить, что температура наблюдавшегося фазового перехода совпадает с температурным интервалом повышения протонной проводимости. Авторы работ [113, 114] предложили теорию, объясняющую упорядочение движения протонов в антисегнетоэлектриках типа ортофосфатов и ее взаимосвязь с фазовым переходом.

Повышение подвижности молекул межслоевой воды при нагревании может способствовать гидролизу уранилфосфатных связей с отщеплением  $H_3PO_4$  по схемам:

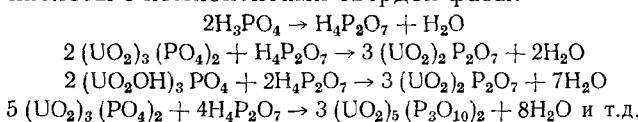


Содержание свободной фосфорной кислоты достигает максимума в образцах, прогретых при 150—200°. Появление  $H_3PO_4$  в процессе нагревания может создать впечатление, что повышение электропроводности образцов вызвано электролизом  $H_3PO_4$ . Однако максимум на кривой электропроводности не совпадает с температурным интервалом образования фосфорной кислоты [70], проводимость на этом участке невелика.

Образование полифосфатов в ходе термолиза  $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$ , вероятно, является результатом наложения ряда процессов — конденсации кислых фосфатных группировок



разложения фосфорной кислоты с последующим взаимодействием пирофосфорной кислоты с компонентами твердой фазы:



Взаимодействием  $H_3PO_4$  с фосфатами уранила можно объяснить уменьшение ее содержания в веществе при 200—500°. Начиная с 550°, незначительные количества фосфорного ангидрида возгоняются в газовую fazu [115].

Выше уже отмечалось, что стадийность удаления воды и температурный интервал дегидратации по данным различных авторов не совпадают. Это может явиться следствием неодинаковых условий эксперимента. Чтобы исключить влияние таких факторов, как размер, форма кристаллов, скорость нагревания и т. п., нами [116] исследован процесс термического разложения соединений в равновесных условиях с помощью кварцевого мембранныго нуль-манометра [117]. В табл. 7 приведены данные по стадийности дегидратации в равновесных условиях; обнаружено, что она иная, нежели при нагревании в токе сухого воздуха. Во всем изученном интервале температур анионный состав твердой фазы ограничивался орто- и пирофосфатом; последний обнаружен, начиная с 90°, тогда как при разложении вещества в сухой атмосфере в продуктах нагревания насчитывается не менее шести фосфатных форм. В газовой fazе также обнаружено фосфорсодержащее вещество в количестве  $10^{-2}$ — $10^{-4} M$ . Увеличение давления паров воды в системе несколько повышает термическую стабильность вещества. Анализ ИК-спектров образцов, выдержанных в равновесных условиях при 200 и 400°, позволил обнаружить в продуктах гидроксокомплексы уранила [110], появление которых может быть следствием протекания реакций по схеме (1). Полученное значение  $\Delta H \approx 14$  ккал/моль согласуется с легкостью удаления воды из исследуемого соединения, а высокое значение  $\Delta S^\circ$

ТАБЛИЦА 7

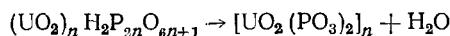
Стадийность удаления воды из ортофосфатов урана в равновесных условиях и термодинамические характеристики процесса [116, 54]

Соединение	Температурный интервал дегидратации, °C	Число молей H <sub>2</sub> O	ΔH, ккал/моль	ΔS°, э. е.
UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	50—80	2,0	12,3±0,6	44,6±0,4
UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	100—115	0,5	13,5±0,8	45,6±0,6
UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	170—190	1,5	15,6±0,7	45,2±0,4
UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	560—600	0,5	—	—
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	180—210	3,0	12,0	37,3
(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	360—400	1,0	11,7	28,4
U(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	30—150	3,0	—	—
U(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	150—170	1,0	11,8	10,0
U(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	180—205	0,5	38,6	33,8
U(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	205—260	0,5	—	—

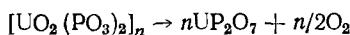
(45 э. е.), по-видимому, связано со значительной энтропией сублимации воды ( $\Delta S^{\circ}=35,6$  э. е.), а также с перестройкой кристаллической структуры вещества в процессе разложения. Таким образом, эти данные не согласуются с утверждением автора работы [118] о том, что на глубину разрушения фосфат-аниона в ортофосфатах двухвалентных металлов атмосфера не оказывает влияния.

Фосфатуранилат аммония NH<sub>4</sub>UO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, изоструктурный двузамещенному фосфату, при нагревании теряет три молекулы воды в одну стадию, а удаление амиака, так же как и последней молекулы воды из UO<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, осуществляется в широком интервале температур (280—800°) и сопровождается полимеризацией фосфат-аниона [56]. В продукте после нагревания обнаружено водорастворимое фосфатное соединение, не содержащее урана, которое представляет собой фосфат аммония, способный к диссоциации и испарению [119]. При малых скоростях нагрева это соединение диссоциирует, а при больших испаряется. Продуктом термического разложения названных фосфатов является соединение брутто-состава U<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, [54, 56], образование которого сопровождается выделением кислорода и восстановлением урана.

Сложно происходит термическое разложение и однозамещенного ортофосфата UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, подробно изученное японскими исследователями [120]. Поскольку промежуточными продуктами разложения являются метафосфаты, авторов работы [120] интересовало их строение. Существует определенная зависимость структуры метафосфатов от величины заряда и размера катиона [121]; фосфаты со средним размером иона металла — циклические, с очень малым и большим — линейные. В работе [120] показано, что отщепление двух молекул воды при 120° не сопровождается полимеризацией фосфат-аниона. До 300° образуются пиро-, три- и тетраполифосфаты, которые при температуре выше 350° превращаются в линейные метафосфаты по схеме:



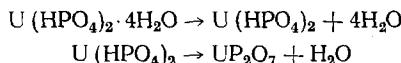
В интервале 900—1000° происходит восстановление урана и упрощение состава вещества. Конечный продукт разложения — пирофосфат четырехвалентного урана:



Анионный состав и структура (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O не изменяются при термическом разложении до 950°. Потеря последней молекулы воды начинается выше 330° [54]. При 950—1000° достигается полное обезвоживание ортофосфата с одновременным выделением кислорода и образованием смеси фосфата четырехвалентного урана и U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, а не фазы состава U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, [39]. Хотя продукты нагревания, полученные в интервале 400—800°, содержат незначительные количества воды, их спектры практически не отличаются от спектров моногидрата. Стадийность уда-

ления воды в термодинамически равновесных условиях такая же, как и на воздухе (см. табл. 7). Низкие значения энтропии дегидратации свидетельствуют о малых изменениях структуры вещества в ходе термолиза. Давление кислорода над безводным  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$  при нагревании до температур выше  $800^\circ$  измерено в работе [122].

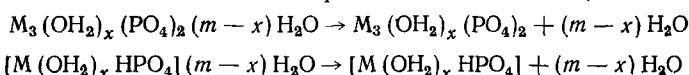
Дегидратация двузамещенного ортофосфата урана (IV) формулы  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  происходит, в соответствии с классическими представлениями, до пирофосфата по схеме:



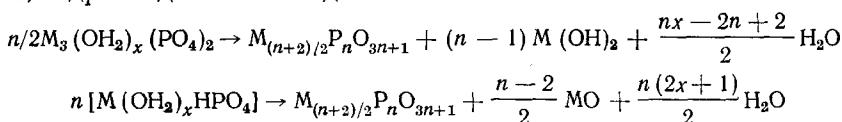
При температуре  $\sim 760^\circ$   $\text{UP}_2\text{O}_7$  кристаллизуется.

Автор работы [118] обобщил материал по закономерностям механизма дегидратации ортофосфатов двухвалентных металлов, исходя из состояния в них молекул воды, а именно, прочности их водородных связей с фосфат-анионом. Процессы дегидратации как кислых, так и средних ортофосфатов в [118] разделены на три этапа.

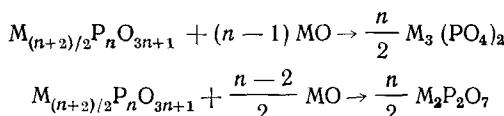
Первый этап протекает при относительно низких температурах и сопровождается удалением молекул воды, имеющих относительно слабые водородные связи с анионом, с энергиями до 7—8 ккал/моль:



Второй этап — удаление более прочно связанной воды (с энергией водородной связи 9—11 ккал/моль) — сопровождается глубокими структурными превращениями, такими, как образование смеси высших фосфатов, гидроксидов или оксидов металла:



Третий этап характеризуется упрощением состава промежуточного продукта дегидратации вследствие протекания следующих реакций:



Остановимся на некоторых несоответствиях в данных работах [118, 123—127]. При анализе ИК-спектров продуктов дегидратации обращает на себя внимание то обстоятельство, что из образца в первую очередь удаляется вода, связанная «сильными водородными связями» ( $\nu(\text{OH}) = 3030—3060 \text{ см}^{-1}$ ) [123—125], энергия которых авторами оценена в 35—40 кДж/моль. В то же время высокочастотные колебания молекул воды (выше  $3400 \text{ см}^{-1}$ , энергия связей 10—15 кДж/моль) сохраняются в спектре при наличии общего сужения полос валентных колебаний OH-группы. Эти полосы, как правило, остаются в спектре до достаточно высоких температур.

При обсуждении спектров в работах [126, 127] не учитывалась возможность непосредственной координации фосфатной группы к металлу. На фосфаты авторы этих работ перенесли представления об аквокомплексах ряда изоструктурных сульфатов и перхлоратов двухвалентных металлов (Co, Ni, Fe, Zn, Ca, Mg) [128, 129], в которых молекулы воды входят во внутреннюю координационную сферу, а анион является внешнесферным и участвует в образовании H-связей с молекулой воды. К настоящему времени с помощью рентгеноструктурных данных по фосфатам  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др. [130—137] показано, что они представляют собой пространственные полимеры, в которых поликристаллическое окружение атомов металлов образовано атомами кислорода

фосфатных группировок. Молекулы воды в маловодных гидратах могут выполнять роль мостика между атомами металла [131], координироваться к металлу и располагаться в межслоевом пространстве [138, 139], удерживаясь в кристаллической решетке посредством водородных связей. Рентгеноструктурные данные указывают, что прочность связывания воды при дегидратации определяется структурой фосфата. Естественно, молекулы координированной воды удерживаются значительно прочнее, что подтверждают измеренные длины связи  $M-O(H_2O)$ , равные 2,0—2,2 Å и сравнимые с расстоянием  $M-O(PO_4)$ . При этом образование H-связей с внешнесферным анионом будет увеличивать силовую постоянную связи  $M \leftarrow OH_2$ .

При образовании весьма сильных симметричных H-связей O...O длиной 2,4—2,6 Å, реализующихся в кристаллах крайне редко, значение  $\nu(OH)$  может достигать 3000 см<sup>-1</sup> и ниже. Однако к оценке энергии водородных связей по снижению частот колебаний  $\nu(OH)$  следует относиться с осторожностью, поскольку при этом необходимо учитывать ряд факторов, которые вызывают смещение частоты  $\nu(OH)$  в том же направлении, что и водородное связывание. Известно, что при координации смещение  $\nu(OH)$  в низкочастотную область может достигать 600 см<sup>-1</sup>, оно имеет сложный характер и не всегда зависит от прочности образуемой связи с металлом. Смещение определяется также симметрией молекулы, возмущающим действием поля центрального атома, характером гибридизации орбит, Ферми-резонансом и т. д. [140—143]. В работах [141—143] показано, что о природе связи воды с металлом лучше судить по либрационным частотам: с увеличением прочности связи  $M \leftarrow OH_2$  значения частот маятниковых и веерных колебаний возрастают.

Если учитывать изложенное выше, становится ясно, что без знания структуры соединения оценка возмущающего действия аниона на молекулы воды по смещению частот  $\nu(OH)$  становится неточной. Положение усложняется и тем обстоятельством, что даже в безводных кислых соолях [132, 138, 144, 145] протон фосфатной группировки участвует в системе H-связей с соседними слоями, а в случае кристаллогидратов количество возможных водородных связей резко возрастает.

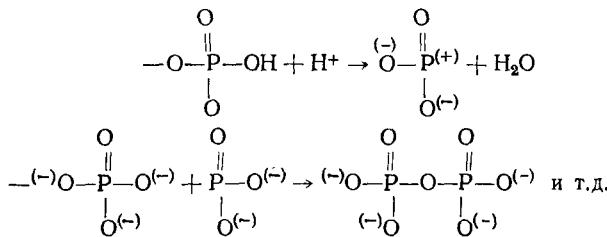
Возвращаясь к фосфатам урана, можно видеть, что в процессе дегидратации двузамещенного ортофосфата уранила, содержащего легко подвижную межслоевую воду, образуется до шести полифосфатных форм и свободная фосфорная кислота, получение которых при разложении фосфатов двухвалентных металлов авторы работ [118, 123—127] связывают с существованием сильной водородной связи координированных молекул воды с внешнесферным фосфатным анионом.

На примере  $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$  видно, что, вероятно, прежде всего отказывается от предположения о возможности гидролиза при объяснении процессов термического разложения фосфатов, особенно учитывая тот факт, что во многих фосфатах содержится межслоевая подвижная вода. Напротив, при разложении моногидрата трехзамещенного ортофосфата, содержащего координированную воду ( $\nu(OH) = 3450$  см<sup>-1</sup>), молекулы  $H_2O$  удаляются постепенно вплоть до температуры 900°, а в продуктах дегидратации не обнаружено полимерных фосфатных форм. С другой стороны, двузамещенный ортофосфат урана (IV), который имеет чрезвычайно широкие полосы  $\nu(OH)$  с максимумом при 3200 см<sup>-1</sup>, предлагающие сильное водородное связывание, разлагается согласно классическим представлениям до пирофосфата урана.

Следовательно, представления, развиваемые в работах [5, 118, 123—127], не позволяют достаточно надежно объяснить механизм дегидратации ортофосфатов уранила и урана. Предпочтительнее кажется концепция авторов работ [146—149], рассматривающих все кристаллические кислые фосфаты как протонные полупроводники, при нагревании которых выше определенной температуры появляются свободные протоны, способные легко перемещаться по междуузлям кристаллической решетки. Концентрация такого «протонного газа» с повышением темпе-

ратуры увеличивается; возрастает также вероятность его взаимодействия с фосфатными тетраэдрами.

Реакции конденсации протекают через ряд последовательных процессов ионизации анионных узлов:



При существовании в соединении системы водородных связей перенос протона осуществляется наиболее эффективно, и степень переноса зависит от кристаллической структуры соединения. С образованием кислых ортофосфатов предполагается упрочнение связи Р—ОН и ослабление связи РО—Н по сравнению с ионом  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Структуру фосфатов металлов IV группы предложено изображать формулой  $[...(\text{M}-\text{O})_3-\text{P}=\text{O}]-\text{H}^+$  [150].

### III. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ФОСФАТЫ УРАНА

Сведения о фосфатах урана были бы неполными без рассмотрения полимерных фосфатов различной степени конденсации. Исследование пирофосфатов уранила в растворах выполнено в работах [151—155], в которых показано, что при взаимодействии уранилнитрата с пирофосфатом натрия образуются катионные комплексы  $[(\text{UO}_2)_n \text{P}_2\text{O}_7]^{2(n-1)}$ , где  $n=3-5$ . Состав пирофосфатов зависит от среды. Обнаружено существование нерастворимого комплекса  $[\text{Na}_4(\text{UO}_2)_6(\text{P}_2\text{O}_7)_5]$  и растворимых комплексов  $[\text{Na}_2\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ ,  $\text{Na}_6\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [151],  $[\text{UO}_2\text{H}_q(\text{P}_2\text{O}_7)_x]^{(4x-q2)} (x=1, 2)$ . При pH 0,83—3,00 образуется  $[(\text{UO}_2)_5\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]^{8+}$  [153]. Пирофосфаты уранила, включающие катионы тяжелых металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) получены в работе [155]. При экстракции урана (IV) из пирофосфатных растворов алкиламинами предполагается возможность образования гидроксопирофосфата уранила состава  $(\text{RNH}_3)_3 \cdot \text{UO}_2\text{OHP}_2\text{O}_7$  [156].

Систему  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  исследовали авторы работы [157], которые сообщали о выделении следующих солей: растворимой  $\text{Na}_8\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и нерастворимых  $\text{Na}_2\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Авторы [157] заметили, что со временем в системе протекают вторичные процессы, однако их природа не установлена.

Нами также исследована система  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  методами изучения электропроводности, измерения рН, показателя преломления изомолярных серий при концентрациях 0,001—0,2 моль/л [158]. Обнаружено существование в растворе комплексов с отношением  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} : \text{UO}_2^{2+}$ , которое для разных комплексов составляет 2:1; 1:1; 1:2; 1:6 (о части из этих комплексов сообщалось в работах [151, 157]). Для выделения веществ в твердую фазу их синтезировали путем смешения растворов, имеющих приведенные выше соотношения компонентов. Получены следующие пирофосфаты:  $\text{Na}_6\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Первый из них легко растворим в воде, и его высаливали ацетоном или эфиром и сушили в эксикаторе над пятиокисью фосфора. Пирофосфат с отношением 1:6 получить не удалось [158]. При смешении растворов с этим отношением осадок, выпадающий через сутки после смешения растворов, содержал до 30% ортоформы. При длительном выдерживании растворов на кривых удельной электропроводности и рефракции обнаружено смешение ряда максимумов, а в избытке уранила (отношение выше 1:2) превращения наблюдаются также и визуально; они выражаются в изменении внешнего вида и объема

ма осадка. Для выяснения причин этих изменений пирофосфаты выдерживали в равновесии с раствором, а затем анализировали хроматографически. Оказалось, что через месяц соединения состава 1:1 и 1:2 содержали заметные количества ортофосфата ( $\sim$  14 и 27), а при соотношении 1:6 в системе вовсе отсутствовал пирофосфат, осадок представлял собой  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, пирофосфаты уранила в растворе подвергаются заметной деградации, которая усиливается по мере возрастания содержания урана. Следовательно, обнаруженные в работе [157] изменения в системе являются результатом разрушения полифосфат-аниона. Представлялось важным выяснить, происходит ли аналогичная деградация аниона в твердой фазе. Данные хроматографического анализа показали, что через месяц после получения соединений состава 2:1, 1:1, 1:2 первое из них практически не содержало ортоформы, тогда как два другие имели  $\sim 10$  и 25%  $\text{PO}_4^{3-}$  соответственно.

Систему  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  исследовали и авторы работы [159], которые также выделили комплексы состава 1:1 и 1:2. Авторы [158] сообщают о получении соединения с соотношением 2:3 формулы  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Индивидуальность последнего соединения вызывает сомнение, так как в работе [158] отмечалось, что его состав весьма чувствителен к незначительному изменению отношения  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} : \text{UO}_2^{2+}$  в растворе. ИК-спектр поглощения и кривые нагревания продукта, представленные в работе [159], практически не отличаются от таковых для вещества с отношением 1:1. Кроме того, отметим, что авторы работы [159], несмотря на данные работы [158] о возможности деградации пирофосфатов уранила, изучали равновесие в системе в течение длительного времени. Ниже будет показано, что по мере роста длины полифосфатной цепи способность к деградации фосфатов уранила увеличивается. Состав и структура соединений, кристаллизующихся из расплавов системы  $(\text{UO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7) - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , исследованы в работе [160].

В системе  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  в растворе существуют соединения с отношениями  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} : \text{UO}_2^{2+}$ , равными 2:1; 1:1; 2:3; 3:5; 1:2; 2:5 [161]; некоторые из них упоминались в работах [162—166]. Нами определены области устойчивости и выделены в твердую фазу кристаллогидраты триполифосфатов уранила [161]:  $\text{Na}_3\text{UO}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4(\text{UO}_2)_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_5(\text{UO}_2)_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{UO}_2)_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ .

Следует отметить, что соединения состава 1:1 и 2:5 образуются при некоторой вариации отношений указанных компонентов, тогда как комплексы 2:3, 3:5 и 1:2 имеют в твердой фазе такой состав только при соответствующей стехиометрии в растворе.

В работе [167] обсуждаются характеристики колебательных спектров триполифосфатов уранила. При переходе от соединения состава 1:1 к соединению 2:5 наблюдается тенденция к снижению частот валентных колебаний  $\nu_{as} (= \text{PO}_2)$  от 1240 до 1210  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu_{as} (\text{PO}_3)$  от 1165 до 1155  $\text{cm}^{-1}$ . Этот факт можно, по-видимому, связать с повышением степени полимеризации триполифосфатов уранила. В этом же ряду (1:1 < 2:3 < 3:5 < 1:2 < 2:5) наблюдается постепенное упрочнение связи молекул воды в комплексах. Это видно из данных термического анализа: в соединении состава 1:1 вода удаляется при температуре  $\sim 300^\circ$ ; при составах 2:3 и 3:5 — при  $500^\circ$ ; в соединении 1:2 вода удерживается до  $700^\circ$ , а соединение 2:5 теряет воду только при  $800^\circ$ . В упомянутой последовательности увеличиваются и температуры плавления продуктов дегидратации: комплексы с отношениями 1:1, 2:5, 3:5 плавятся в интервале  $800 - 850^\circ$ , 1:2 — при  $1150^\circ$  и 2:5 — при  $1200^\circ$ . Склонность урана к восстановлению, напротив, уменьшается — для комплекса 1:1 восстановление происходит при температуре  $900^\circ$ , тогда как для комплексов 1:2 и 2:5 — при  $700^\circ$ . Конечным продуктом разложения триполифосфатов уранила при  $1000^\circ$  является смесь линейных фосфатов.

Рассматривая термическую устойчивость фосфатов уранила, следует сказать несколько слов о составе конечных продуктов разложения. В литературе неоднократно обсуждался вопрос о возможности определения урана в виде фосфатов. Различные авторы предлагали разные весовые формулы:  $U(PO_3)_4$  [168],  $U_2O_3P_2O_7$  [169—171, 29],  $U_2O_5P_2O_5$  [172]. При описании термической устойчивости ортофосфатов урана было показано, что конечные продукты разложения фосфатов отличаются по брутто-составу. Другой состав имеют также продукты разложения полифосфатов. Зачастую в конечных продуктах содержится смесь фосфатов различного анионного состава; идентификация образцов усложняется и восстановлением урана при нагревании. Все это свидетельствует о том, что к аналитическому определению урана по методикам работ [29, 169—171] следует относиться с известной осторожностью, помня о том, что брутто-состав продуктов прокаливания зависит от состава исходного образца.

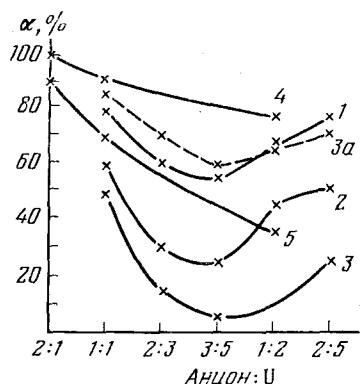


Рис. 2. Степень деградации пиро- и триполифосфатов уранила в зависимости от продолжительности хранения: 1, 2, 3 — триполифосфаты при 25°С после 10, 30 и 100 суток соответственно; 3a — триполифосфаты при 0°С через 100 суток; 4, 5 — пирофосфаты через 30 суток;  $\alpha$  — содержание исходного фосфата [158, 161]

Триполифосфаты, так же как и пирофосфаты уранила, неустойчивы при хранении; рис. 2 отражает их деструкцию при 0° и 25°. Из рис. 2 видно, с понижением температуры способность к деградации уменьшается. В отличие от пирофосфатов, для которых степень деградации увеличивается с возрастанием содержания урана, в триполифосфатах ее зависимость от состава носит более сложный характер. В ряду составов 1:1, 2:3, 3:5 наблюдается усиление деструкции аниона (содержание  $P_3O_{10}^{5-}$  после хранения в течение 100 суток при 25° составило 55, 25 и 5% соответственно), тогда как комплексы составов 1:2 и 2:5 содержали через такой же промежуток времени 15 и 35%  $P_3O_{10}^{5-}$  [173]. Вероятно, структуры соединений состава 2:3 и 3:5 создают значительные деформации фосфат-аниона. Таким образом, склонность к деградации полифосфатов уранила усиливается с увеличением длины фосфатной цепи и зависит от структуры фосфата. Вероятно, более сложные линейные полифосфаты должны быть еще менее устойчивы.

При обсуждении деградации фосфат-анионов обращает на себя внимание то обстоятельство, что в литературе практически отсутствуют данные по разрушению полифосфатов в твердой фазе. Деструкция полифосфатов в растворах в зависимости от pH среды и температуры исследовалась в работах [174, 176]. Лишь в последнее время авторами работы [177, 178] показано, что, подобно фосфатам уранила, триполифосфаты  $CO^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  подвергаются деградации в твердой фазе, причем фосфат меди разрушается в большей степени.

В отличие от полифосфатов, метафосфаты уранила значительно более устойчивы. Японские исследователи показали [179], что тетраметофосфат уранила стабильнее триметаfosфата по отношению к гидролизу в присутствии ионов  $UO_2^{2+}$ . В работе [180] получены и идентифицированы рентгенографически  $\alpha$ - и  $\beta$ - $U(PO_3)_4$ .

Дальнейшее развитие исследования по конденсированным фосфатам уранила и урана получили в работах советских ученых [181—185]. Синтезированы и изучены кристаллические конденсированные фосфаты, ко-

торые образуются в системах  $\text{UO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{UO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  — щелочной металл), содержащих расплавы полифосфатных кислот. Определены условия получения и кристаллизации следующих фосфатов:  $\text{UO}_2(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{UO}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3$ ,  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_6\text{O}_{17}$  [181]. Синтез кислого фосфата стимулировал поиск аналогичных соединений с ионами щелочных металлов вида  $\text{MUO}_2(\text{PO}_3)_3$ , где  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ; их оптимальная температура кристаллизации  $320^\circ$  [181].

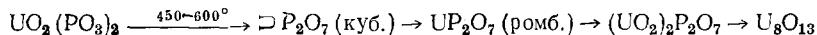
Структура  $\text{UO}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3$  построена из спиральных полифосфатных цепочек  $[\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ , из шести тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$ , вытянутых вдоль направления (100), которые связываются ионами уранила в трехмерный каркас [183].

В работе [181] сопоставлено поведение в расплаве иона уранила с катионами  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$  и оксокатионами типа  $\text{MO}_2^{2+}$ . Для катионов этих металлов и уранила характерно образование ультрафосфатов вида  $\text{M}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ .

Те же исследователи [184, 185] изучили возможность получения метаfosфата  $\text{U}(\text{PO}_3)_4$  взаимодействием металлического урана или  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с расплавом 87%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (который ускоряет восстановление  $\text{UO}_2^{2+}$  до  $\text{U}^{4+}$ ). Обнаружено, что  $\text{U}(\text{PO}_3)_4$  кристаллизуется в двух модификациях. Соединение  $\text{U}(\text{PO}_3)_4$  (I) относится к структурному типу, аналогичному фосфату циркония. Структура его представляет собой каркас из восьмиугольников  $[\text{UO}_8]$  и цепочек, состоящих из тетраэдров  $\text{PO}_4$ , свитых в двойные спирали. Результаты структурного анализа метаfosфатов позволяют считать все фосфаты уранила полимерами с уранилфосфатным каркасом, в котором молекулы воды и ионы других металлов располагаются в межслоевом пространстве. В ряде фосфатов молекулы воды координированы непосредственно к атому урана.

Полимерными также являются и фосфиты уранила:  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [186],  $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{HPO}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ ) [187], а также продукты взаимодействия с амидами [188]. Получены также фосфиты урана (IV) формулы  $\text{U}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{U}(\text{H}_2\text{PO}_3)_4$  [189].

В работе [190] изучен процесс восстановления  $\text{UO}_2(\text{PO}_3)_2$  и стеклообразного  $\text{UO}_3 \cdot 1,5\text{P}_2\text{O}_5$  водородом. Предполагается, что реакция восстановления протекает по следующей схеме:



Кубический  $\text{UP}_2\text{O}_7$  устойчив до  $1000^\circ$ . В работе [191] показано, что в расплавах  $\text{NaPO}_3 - \text{NaCl}$  при  $700-900^\circ$  в области, богатой метаfosфатом натрия, создаются благоприятные условия для быстрого перевода труднорастворимой окиси  $\text{UO}_2$  в раствор. Однако механизм взаимодействия в системе, так же как и форма образующегося фосфата, авторами [191] не изучены.

\* \* \*

\*

Рассмотренный материал включает вопросы синтеза фосфатов уранила и урана, проблемы исследования их поведения в растворах, устойчивости кристаллогидратных форм и стабильности фосфат-аниона по мере увеличения длины фосфатной цепочки. Исследование термического разложения показало, что поведение соединений в этих процессах определяется их структурой, способом связывания фосфатного аниона и молекул воды. При наличии в фосфатах урана подвижных молекул воды и протонов наблюдаются осложнения в процессах разложения, такие как полимеризация фосфат-аниона, выделение  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.

Изучение фосфатов урана открывает новые возможности для дальнейшего их использования в электрохимических устройствах, при переводе в раствор труднорастворимых окислов, а также для решения проблемы совершенствования технологии извлечения урана из фосфатного сырья, которая к настоящему времени, по мере истощения богатых ураном руд, приобретает все более важное значение. Отметим, что при по-

лучении экстракционной фосфорной кислоты разработаны способы, которые позволяют извлекать до 10% урана от его общего производства [192—199].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ван-Везер. Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962.
2. Gorbridge D. E. C., Topics in Phosphorus Chemistry, c. 3. New York — London — Sydney: Intersci., 1966.
3. Corbridge D. E. C. Topics in Phosphorus Chemistry, v. 6. New York — London — Sydney — Toronto: Intersci., 1969.
4. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника, 1969.
5. Макатун В. Н., Щеглов Л. Н. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1937.
6. Фосфаты четырехвалентных элементов. Ред. Тананаев И. В. М.: Наука, 1972.
7. Weigel F., Hoffman C. J. Less-Common Metals, 1976, v. 44, p. 99.
8. Сидоренко Г. А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978, с. 89.
9. Beintema J. J. Rec. Trav. Chim. Pase-Bas of Belg., 1938, v. 57, p. 155.
10. Макаров Е. С., Иванов В. И. Докл. АН СССР, 1960, т. 132, с. 673.
11. Шишкун Д. И., Сидоренко Г. А. Там же, 1975, т. 220, с. 1161.
12. Deliens M., Piret P. Bull. miner., 1979, v. 102, p. 333.
13. Piret P., Piret M. J., Declerco P. J. Acta Crystallogr., 1979, v. 35B, p. 1880.
14. Gmelin's Handbuch der anorg. Chem. Anflage Uran und Isotope System. Berlin, 1936, p. 55.
15. Chretien A., Kraft J. Bull. Soc. chim. France, 1938, v. 5, p. 372.
16. Domine-Berges M. Compt. rend., 1953, v. 236, p. 2242.
17. Schreyer J. M., Baes G. F. (Jr.). J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 76, p. 354.
18. Schreyer J. M., Baes C. F. (Jr.). J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 1179.
19. Thamer B. J. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 4298.
20. Tomazic B. Proc. XVIII Conf. on Coordination Chemistry. Sao Paulo, 1977, p. 199.
21. Pavkovic N., Branica M., Težak B. Croat. Chem. Acta, 1968, v. 40, p. 177.
22. Pavkovic N., Wrycher M., Branica M. Ibid., 1968, v. 40, p. 127.
23. Сидоренко Г. А., Жильцова И. Г., Мороз И. К., Валуева А. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, с. 444.
24. Спицин В. И., Муравьева И. А., Немкова О. Г., Гумяя В. Г. В сб.: Исследования в области химии урана. Ред. Спицин В. И. М.: Изд. МГУ, 1961, с. 233.
25. Муравьева И. А., Немкова О. Г., Черкасова Р. П., Орлова А. С. Там же, с. 240.
26. Карпов В. И., Бахуров В. Г. Ж. неорган. химии, 1962, т. 7, с. 1842.
27. Gunzales G. F., Romero D. R. Anal. Real Soc. esp. fis. quim., 1959, v. 55B, p. 383.
28. Комарь Н. П., Третьяк З. А. Ж. аналит. химии, 1955, т. 10, № 4, с. 236.
29. Клыгин А. Е., Завражнова Д. М., Никольская Н. А. Там же, 1961, т. 16, № 3, с. 297.
30. Vesely V., Pekarek V., Abbrecht M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 1159.
31. Pekarek V., Vesely V., Ullrich J. Bull. Soc. chim. France, 1968, v. 4, p. 1844.
32. Москвин А. И., Щелякина А. М., Перминов П. С. Ж. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 3319.
33. Чухланцев В. Г., Степанов С. И. Там же, 1956, т. 1, с. 478.
34. Чухланцев В. Г., Алямовская К. В. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1961, т. 4, с. 359.
35. Карпов В. И. Ж. неорган. химии, 1961, т. 4, с. 531.
36. Деноткина Р. Г., Шевченко В. Г. Там же, 1967, т. 12, с. 87.
37. Деноткина Р. Г., Шевченко В. Г., Москвин А. И. Там же, 1965, т. 10, с. 2449.
38. Муравьева И. А., Заборенко К. Б., Немкова О. Г., Хаде Пин. Радиохимия, 1964, т. 4, с. 124.
39. Schaekers J. M. J. Thermal. Anal., 1974, v. 6, p. 543.
40. Pekarek V., Benesova M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, v. 26, p. 1743.
41. Карпов В. И., Амбарцумян Ц. П. Ж. неорган. химии, 1962, т. 7, с. 1838.
42. Weiss A., Hartl K., Hoffman U. Z. Naturforsch., 1957, B. 12B, S. 670.
43. Howe A. T., Shilton M. G. J. Solid State Chem., 1980, v. 31, p. 393.
44. Schaekers J. M. J. Therm. Anal., 1974, v. 6, p. 145.
45. Colani A. Ann. Chim. Phys., 1907, B. 8, № 12, S. 59.
46. Schreyer J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2972.
47. Blumenthal W. B. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, p. 525.
48. Москвин А. И., Эссен Л. Н., Бухтизров Т. Н. Ж. неорган. химии, 1967, т. 12, с. 3390.
49. Муромский Ю. П., Симонов Ю. П. В сб.: Исследования в области химии урана. Ред. Спицин В. И. М.: МГУ, 1961, с. 281.
50. Berak J., Anczurowski E. Roczn. Chem. 1962, v. 36, p. 533.
51. Burdese A., Borlera M. Ricerca Sci., 1959, v. 29, p. 2537.
52. Крюкова А. И., Коршунова И. А., Хрипкина З. В., Казанцев Г. Н., Скиба О. В. Радиохимия, 1977, т. 19, с. 314.
53. Кобец Л. В., Никанович М. В., Горощко Л. С., Новицкий Г. Г., Сикорский В. В., Умрейко Д. С. Ж. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 599.
54. Кобец Л. В., Колевич Т. А., Умрейко Д. С. Там же, 1978, т. 23, с. 909.
55. Dunn H. W. X-Ray Diffraction Data for Some Uranium Compounds OR NZ-2092, 1956, p. 10.

56. Кобец Л. В., Умрейко Д. С. Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 2161.  
 57. Иткина Л. С., Рассонская И. С., Чаплыгина Н. М. Там же, 1958, т. 3, с. 1675.  
 58. Кобец Л. В., Колевич Т. А., Умрейко Д. С. Там же, 1977, т. 22, с. 1891.  
 59. Narasimhan K. V. Ind. J. Phys., 1960, v. 34, p. 321.  
 60. Pekarek V., Vesely V. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 1151.  
 61. Бодовенко В. М. В сб.: Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.—Л.: Химия, 1964.  
 62. Corbridge D. E. C. J. Appl. Chem., 1956, v. 6, p. 456.  
 63. Corbridge D. E. C. J. Chem. Soc., 1954, p. 493.  
 64. Никанович М. В., Новицкий Г. Г., Кобец Л. В., Колевич Т. А., Сикорский В. В., Умрейко Д. С. Координац. химия, 1976, т. 2, с. 253.  
 65. Tarte P., Thelen J. Spectrochim. Acta, 1972, v. 28A, p. 5.  
 66. Калякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973.  
 67. Юхневич Г. В. В сб.: Связанная вода в дисперсных системах, вып. 1. М.: Изд. МГУ, 1970.  
 68. Харитонов Ю. Я., Чудинова Н. Н., Тананаев И. В. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1965, т. 1, с. 113.  
 69. Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П. Оптика и спектроскопия, 1960, т. 8, с. 606.  
 70. Кобец Л. В., Колевич Т. А., Умрейко Д. С. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 1856.  
 71. Чуваев В. Ф., Шинник Г. М., Полотебнова Н. А., Спицин В. И. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 614.  
 72. Чуваев В. Ф., Наговицын В. Н., Спицин В. И. Ж. неорган. химии, 1975, т. 20, с. 1556.  
 73. Пожарская Л. А., Пищуга В. Г., Кривобок В. И., Мохосоев М. В. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1976, № 9, в. 4, с. 96.  
 74. Леше А. Ядерная индукция. М.: ИЛ, 1963, с. 383.  
 75. Либрович Н. В., Майоров В. Д., Савельев В. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, с. 1358.  
 76. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 131.  
 77. Спицин В. И., Михайленко И. Е., Чуваев В. Ф., Воронин Ю. В. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 922.  
 78. Rosiere J., Williams J. M. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2896.  
 79. Schiöberg D., Zundel G. Z. phys. Chem., 1976, B. 102, № 5—6, S. 169.  
 80. Newton M. D. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 1535.  
 81. Казанский Л. П., Потапова И. В., Спицин В. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 387.  
 82. Greher U., Schmidt A. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 444, № 7, S. 97.  
 83. Lundgren J. O. Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 2428.  
 84. Taesler J., Lundgren J. Ö. Ibid., 1978, v. B34, p. 2424.  
 85. Jacobs P. W. M., Wel Zan Ng. J. Phys. Chem. Solids, 1972, v. 33, p. 2031.  
 86. Williams D. F. W., Sykes B., Schneider W. G. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 1109.  
 87. Perrino C. T., Bush C. R. J. Solid State Chem., 1976, v. 17, № 1—2, p. 121.  
 88. Hood G., Lockhart N., Sherwood J. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1972, v. 68, p. 736.  
 89. Van Beek L. K. H. Physica, 1964, v. 30, p. 1682.  
 90. Boldurev V., Khaireldinov B. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 31, p. 3332.  
 91. Shilton M. G., Howe A. T. Mater. Res. Bull., 1977, v. 12, p. 701.  
 92. Childs P., Howe A., Shilton M. J. Power Sourc., 1978, v. 3, № 1, p. 105.  
 93. Childs P. E., Holstead T. K., Howe A. T., Shilton M. Mater. Res. Bull., 1978, v. 13, p. 609.  
 94. Shilton M. G., Howe A. T. Chem. Commun., 1979, p. 194.  
 95. Gordon R. E., Strange J. H., Halstead T. K. Solid State Commun., 1979, v. 31, p. 995.  
 96. Никанович М. В., Ковриков А. Б., Попов В. Г., Савченко А. Н., Умрейко Д. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 320.  
 97. Ковриков А. Б., Никанович М. В., Попов В. Г., Кобец Л. В., Умрейко Д. С. Тезисы докл. IV Всесоюзн. конф. «Физико-химическое исследование фосфатов». Минск, 1976, с. 135.  
 98. Botto L. L., Baran E. J., Aymonino P. Z. Chem. 1976, B. 16, № 4, S. 163.  
 99. Morosin B. Phys. Letters, 1978, v. A65, № 1, p. 53.  
 100. Morosin B. Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 3732.  
 101. Vochten R., Huylebroeck W., Remout G., Deliens M. Phys. Chem. Miner., 1979, v. 4, p. 281.  
 102. Кобец Л. В., Колевич Т. А., Ксенофонтыова Н. М., Умрейко Д. С. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 1320.  
 103. Hadzi D. Chimie, 1972, v. B26, № 1, p. 7.  
 104. Librovich N., Sakun V., Sokolov N. Chem. Phys., 1979, v. 39, p. 351.  
 105. Либрович Н. Б., Сакун В. П., Соколов Н. Д. Теор. экспер. химия, 1978, т. 14, с. 435.  
 106. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972, с. 172.  
 107. Плетнев Р. Н. Деп. в ВИНИТИ № 2119-74, РЖХим, 1974, 24Б, 326 Деп.  
 108. Görller-Walrand C., Yaegere S. De. Spectrochim. Acta, 1972, v. 28A, p. 257.  
 109. Кобец Л. В., Колевич Т. А., Никанович М. В., Умрейко Д. С. Ж. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 1626.  
 110. Adams D. M., Lock P. J. J. Chem. Soc., A, 1971, v. 17, p. 2801.

111. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
112. Современная координационная химия. Ред. Льюис Д., Уилкинс Д. М.: ИЛ, 1963, с. 347.
113. Левицкий Р. Р., Козицкий Ю. В., Переходный С. М. В сб.: Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков, ч. 2. Ужгород, 1974, с. 151.
114. Левицкий Р. Р., Кориневский Н. А., Стасюк И. В. Укр. физ. ж., 1974, т. 19, с. 1289.
115. Кобец Л. В., Колевич Т. А., Савченко Л. П., Умрайко Д. С. Координац. химия, 1975, т. 1, с. 499.
116. Кобец Л. В., Колевич Т. А., Умрайко Д. С., Яглов В. Н. Ж. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 45.
117. Новиков Г. И., Суворов А. В., Баев А. К. Заводск. лабор., 1959, т. 25, с. 1097.
118. Щегров Л. Н. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета, 1972.
119. Бектуров А. Б., Урих В. А., Тихонов В. В., Серазетдинов Д. З., Синяев В. Н. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1972, т. 8, с. 297.
120. Kamo M., Ohashi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 84.
121. Thilo E., Grunze J. Z. anorg. allgem. Chem., 1957, B. 290, S. 209.
122. Barten H., Cordfunke E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, p. 75.
123. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Л. С. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 394.
124. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Л. С. Узб. хим. ж., 1968, с. 14.
125. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Ещенко Л. С. Ж. прикл. химии, 1969, т. 42, с. 1451.
126. Щегров Л. Н., Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Гусев С. С. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 64.
127. Дзюба Е. Д., Щегров Л. Н., Печковский В. В., Мельникова Р. Я. Ж. прикл. спектроск., 1970, т. 12, с. 893.
128. Андреев С. Н., Баличева Т. Г. В сб.: Водородная связь. М.: Наука, 1964, с. 144.
129. Андреев С. Н., Баличева Т. Г. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, с. 86.
130. Dickens B., Bowen J., Brown W. Acta Cryst., 1970, v. 28B, p. 793.
131. Anderson J. B., Kostiner E., Ruszala F. A. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 2744.
132. Boudjada P. A., Masse K., Guittet J. C. Acta Cryst., 1978, v. 34B, p. 2692.
133. Moore P. B., Araki F. Amer. Miner., 1975, v. 60, p. 454.
134. Aurivillius K., Nilson B. A. Z. Kristallogr., 1975, B. 141, S. 1.
135. Knier R., Wilms A., Steffen M. Ibid., 1979, B. 149, S. 142.
136. Черноруков Н. Г., Москвичев Е. П., Жук М. И. Кристаллография, 1974, т. 14, с. 1084.
137. Черноруков Н. Г., Коршунов И. А., Москвичев Е. П. Там же, 1977, т. 22, с. 637.
138. Money-Slater R. C. J. Acta Cryst., 1961, v. 14, p. 1140.
139. Черноруков Н. Г., Егоров Н. П., Куцепин В. Ф. Ж. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 1782.
140. Umemura J., Birnbaum G. J., Bundle D. R., Murphy W. F., Bernstein H., Mautsch H. Canad. J. Chem., 1979, v. 59, p. 2640.
141. Сипачев В. А., Григорьев А. И. Ж. неорган. химии, 1970, т. 15, с. 1762.
142. Харзеева С. Э., Серебренников В. В. Тр. Томск. гос. ун-та им. Куйбышева, 1973, т. 237, с. 158.
143. Kermarres J. Compt. rend., 1964, v. 258, p. 5836.
144. Catti M., Ferraris G. Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 1223.
145. Burley G. Research J. Nat. Bur. of Stand., 1958, v. 60, № 1, p. 23.
146. Домбровский Н. М. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, с. 250.
147. Домбровский Н. М., Домбровская Р. Н. Укр. хим. ж., 1968, т. 34, с. 1103.
148. Домбровский Н. М., Домбровская Р. Н. Ж. неорган. химии, 1971, т. 16, с. 309.
149. Домбровский Н. М., Коваль В. А. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 561.
150. Душин Р. Б., Крылов В. Н. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1977, т. 13, с. 1888.
151. Drăgulescu C., Yulean J., Vilceanu N. Rev. Roum. Chim., 1965, v. 10, p. 809.
152. Drăgulescu C., Vilceanu N., Yulean J. Z. anorg. allgem. Chem., 1970, B. 376, S. 196.
153. Drăgulescu C., Vilceanu N. Rev. Roum. Chim., 1973, v. 18, p. 49.
154. Drăgulescu C., Vilceanu N. Ibid., 1973, v. 18, p. 53.
155. Drăgulescu C., Vilceanu N. Ibid., 1973, v. 18, p. 59.
156. Шевчук И. А., Палей А. И. Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 511.
157. Мустаев А. К., Ушаков А. С., Стрелкова З. В. В сб.: Химия комплексных соединений редких и сопутствующих элементов. Фрунзе: ИЛИМ, 1970, с. 105.
158. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н. Ж. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 149.
159. Лавров А. В., Победина А. Б., Розанов И. А. Там же, 1980, т. 25, с. 1047.
160. Горбунов Ю. Е., Линде С. А., Лавров А. В., Победина А. Б. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 385.
161. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н., Продан Л. И. Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 793.
162. Bobtelsky M. Heterometry. Amsterdam — London — New York: Princeton Elsevier Publ., 1960.
163. Giesbrecht E. Univ. San Paulo, Fac. Filos. Ciéns Letras Bol. Quim., 1962, v. 274, p. 1.
164. Giesbrecht E., Vicentini G. Anal. assoc. Brasil. Quim., 1960, v. 19, p. 62.
165. Apte B., Subbaraman P., Gupta J. Indian J. Chem., 1965, v. 3, p. 454.
166. Indelli A., Saglietto G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, v. 25, p. 1259.
167. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н., Умрайко Д. С. Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, с. 2467.
168. Немодрук А. А., Глухова Л. П. Ж. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 794.

169. Клыгин А. Е., Завражнова Д. М., Никольская Н. А. Там же, 1961, т. 16, с. 297.
170. Schaekers J. M. Analytical Chem., 1972, v. 44, p. 1873.
171. Wright J. S., Hayes T., Ryan J. A. Nature, 1961, v. 190, p. 1188.
172. Schaekers J. M., Greybe W. G. J. Appl. Crystallogr., 1973, v. 6, p. 249.
173. Кобец Л. В., Класутъ Г. Н., Бойков В. Н., Красовский А. Н., Умрейко Д. С. Вестн. БГУ, сер. II, 1978, № 1, с. 6.
174. Molhotra H. C., Thareja K. Indian J. Chem., 1976, v. 14A, p. 226.
175. Mitra R. P., Thukral B. R. Ibid., 1970, v. 8, p. 350.
176. Shev C. V., Metcalf J. S., O'Grady E. V. Ind. Eng. Chem., 1959, v. 51, p. 205.
177. Продан Е. А., Ольшевская О. П. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1979, т. 15, с. 1997.
178. Ольшевская О. П., Продан Е. А. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 815.
179. Kamo M., Ohashi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 3616.
180. Burdese O. A., Borlera M. L. Anal. Chim., 1963, v. 53, p. 344.
181. Лавров А. В. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1979, т. 15, с. 942.
182. Линде С. А., Горбунов Ю. Е., Лавров А. В., Кузнецов В. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 394.
183. Линде С. А., Горбунова Ю. Е., Лавров А. В., Кузнецов В. Г. Там же, 1976, т. 230, с. 1376.
184. Линде С. А., Горбунов Ю. Е., Илюхин В. В., Лавров А. В., Кузнецов В. Г. Ж. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 1786.
185. Горбунова Ю. Е., Илюхин В. В., Лавров А. В., Линде С. А., Тананаев И. В. В сб.: Физические методы исследования неорганических материалов. М.: Наука, 1978.
186. Авдуевская К. А., Рагулина Н. Б., Розанов И. А., Коваль Е. М. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 1084.
187. Авдуевская К. А., Рагулина Н. Б., Розанов И. А. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1978, т. 14, с. 2078.
188. Авдуевская К. А., Михайлов Ю. Н., Рагулина Н. Б., Розанов И. А. Там же, 1979, т. 15, с. 947.
189. Авдуевская К. А., Розанов И. А., Миронова И. А. Там же, 1977, т. 13, с. 1884.
190. Ильин В. К., Лавров А. В., Тананаев И. В., Ротов А. В. Ж. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 2088.
191. Алой А. С., Родионов Ю. И., Душин Р. Б., Клокман В. Р. Радиохимия, 1978, т. 20, с. 235.
192. Hurst F. J., Crouse D. J. Ind. Eng. Chem. (Des. and Develop.) 1974, v. 13, p. 286.
193. Uranium from Phosphate Rock «Phosph. and Potassium», 1974, v. 72, p. 25.
194. Hurst J. F., Arnold D., Ryon D. Chem. Eng., 1977, v. 84, p. 56.
195. Ketzinel Z., Volkman Y., Yaker D. Isr. Atom. Energy Commis. (Repts.), 1972, № 1268, p. 18.
196. Ross C. R. Eng. Mining J., 1975, v. 176, № 2, p. 80.
197. Wamser A. Пат. США 3880980 (1975); РЖХим., 1976, 6Л8.
198. Suchecik S., Lipinska E. Chernik., 1979, v. 32, p. 401.
199. Федорова Н. А. Химич. пром-сть за рубежом, 1977, т. 172, № 4, с. 25.

Научно-исследовательский институт  
прикладных физических проблем  
им. А. Н. Севченко, Минск