

Физическая химия соединений $M^I P(As)UO_6$ ($M^I = H, Li, Na, K, Rb, Cs$) и их кристаллогидратов

Н.Г.Черноруков, Н.В.Карякин

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
603600 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, факс (831–2)35–6480

Рассмотрены вопросы строения соединений ряда $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ ($M^I = H, Li, Na, K, Rb, Cs$; $n = 4$ для $M^I = H, Li$ и $n = 3$ для $M^I = Na, K, Rb, Cs$). Проанализированы результаты рентгенофазовых, термографических и ИК-спектроскопических исследований указанных соединений. Обсуждены экспериментальные значения стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) соединений $M^I P(As)UO_6$ и их кристаллогидратов. Изложены закономерности изменения величин $\Delta_f H^\circ$ от структурных характеристик соединений и физических свойств элементов первой группы в рядах соединений фосфора и мышьяка. Приведены энтальпии реакций дегидратации и ионного обмена с участием изученных соединений.

Библиография — 103 ссылки.

Оглавление

I. Введение	975
II. Открытие соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$	975
III. Строение соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$	976
IV. Термографическое изучение соединений $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$	980
V. Термодинамические свойства соединений $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$	983
VI. Стандартные энтальпии образования соединений $M^I P(As)UO_6$ и их кристаллогидратов	984
VII. Заключение	988

I. Введение

Соединения $M^I M^V UO_6 \cdot n H_2O$, где M^I — водород или щелочной элемент, M^V — фосфор или мышьяк, представляют интерес в силу целого ряда обстоятельств. Среди них хорошо известные и достаточно распространенные в природе минералы урана, $M^I = H, Na, K$, значительно менее изученные и в природе не встречающиеся соединения рубидия, а также совсем не изученные соединения цезия и природные соединения урана с такой же формулой, содержащие в качестве пентавалентного элемента ванадий.

Известно, что соединения $HPuO_6 \cdot 4 H_2O$ и $NaAsUO_6 \cdot 4 H_2O$ характеризуются высокой протонной проводимостью и могут быть использованы в автономных источниках энергии. Производные щелочных металлов интересны с точки зрения изучения их электрофизических характеристик, для них, например, характерна высокая ионная проводимость. И, наконец, природные соединения состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ — распространенные объекты изучения в геохимии урана, разработке процессов его извлечения из природного сырья и переработке урансодержащих отходов.

Для успешного практического использования соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ необходима научная информация об особенностях их строения, свойствах, зависящих от физического состояния данных соединений, энергетике химических реакций и процессах с их участием. Изложенное выше позволяет считать, что комплексное физико-химическое исследование соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ является актуальным и целесообразным.

II. Открытие соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$

Основным элементом, определяющим характер структуры соединений $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$, является уран(VI). Кристаллическая структура соединений урана(VI) в целом определяется его сильно выраженным стремлением к образованию структурного мотива $O \cdots U \cdots O$ с двумя весьма прочными и аксиально расположенными связями уран — кислород повышенной кратности. Такой элемент структуры принято называть уранильной группой. Наличие в соединении уранильной группы чаще всего определяет слоистый характер их структуры.^{1,2} Другие элементы — фосфор, мышьяк и щелочные металлы — в меньшей степени влияют на общий характер структуры. Они выполняют подчиненную функцию, «достраивая» структуру соединений и делая его электронейтральным. Поэтому сложные соединения, содержащие в своем составе уран(VI), принято называть соединениями урана.

Первые сведения о соединениях состава $M^I PuO_6 \cdot n H_2O$ появились в литературе в начале XIX в. Обзор первых работ приведен в публикациях^{3,4}. Эти и другие исследования (например,^{5,6}), выполненные во Франции и Германии на

Н.Г.Черноруков. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой строения вещества НГУ. Телефон (831–2)65–7606.

Н.В.Карякин. Доктор химических наук, профессор кафедры физической химии НГУ.

Область научных интересов авторов: физическая химия неорганических соединений.

Дата поступления 18 апреля 1995 г.

рубеже XX в., носили описательный характер и не содержали данных о каких-либо физико-химических измерениях.

Научный интерес к соединениям состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ возродился вновь лишь в 1930–1940-е годы в связи с развитием ядерной энергетики. Огромный интерес к урану как стратегическому сырью явился причиной того, что в те годы начался интенсивный поиск месторождений урана по всему миру. Изучение урановых минералов показало, что среди них имеется более 20 видов так называемых фосфатных и арсенатных слюдов, имеющих состав $M_{1/m}^m P(As)UO_6 \cdot n H_2O$, где $M_{1/m}^m$ — одно- или двухвалентные элементы.^{2, 7–14} Среди урановых слюдов были обнаружены $HPuO_6 \cdot 4 H_2O$ (гидроаутоунит), $HAsUO_6 \cdot 4 H_2O$ (гидроураноспинит), $NaPuO_6 \cdot 3 H_2O$ (натриевый аутоунит), $NaAsUO_6 \cdot 3 H_2O$ (эльвайлерит), $KPuO_6 \cdot 3 H_2O$ (метаанколит), $KAsUO_6 \cdot 3 H_2O$ (абернатит). Соответствующие соединения рубидия и цезия в природе найдены не были. Разумеется, что в минеральном сырье содержались не чистые индивидуальные фазы, а твердые растворы, изоморфно замещенные смеси, механические смеси с другими минералами, т.е. составы с дефектными структурами.

Для определения структуры и изучения физико-химических характеристик были синтезированы соединения $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ с $M^I = H, Na, K$ и NH_4 . В работах^{3, 4, 13, 15–27} обсуждаются методики получения, условия выделения из растворов, растворимость, условия дегидратации и другие свойства соединений перечисленных выше элементов. Работы, опубликованные в 1950–1960-х годах, носят весьма противоречивый и ориентировочный характер и относятся только к фосфорнокислым производным урана(VI).

Следующий период в изучении свойств соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ начался в 1970-е годы и продолжается до настоящего времени. Трудно установить, кто впервые отметил высокую протонную проводимость $HPuO_6 \cdot n H_2O$. Скорее всего, это было сделано одновременно различными исследователями.^{26, 28, 29} Проводимость $HPuO_6 \cdot n H_2O$, равная $0.2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 90°C , оказалась значительно выше, чем у известных в то время твердых протонпроводящих материалов.^{26, 29–31} Малая растворимость, коррозионная стойкость, легкость механической обработки, достаточно высокая термостойкость, характерные для кристаллического $HPuO_6 \cdot 4 H_2O$ делают его весьма перспективным электролитом в автономных электрохимических источниках энергии. Эти работы инициировали более тонкие структурные исследования с применением различных физических методов и вызвали интерес к аналогичным по составу и строению мышьяковокислым производным урана(VI) и щелочных металлов. В 1980-е годы число работ, посвященных протонной проводимости $HP(As)UO_6 \cdot 4 H_2O$, лавинообразно нарастало. Однако здесь мы ограничимся лишь приведением краткой библиографии,^{32–44} в которой описаны электрофизические свойства соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$, поскольку этот аспект выходит за рамки рассматриваемого нами вопроса. Отметим только, что наряду с использованием электрохимических источников энергии⁴⁴ появились сообщения об использовании $HP(As)UO_6 \cdot 4 H_2O$ в качестве датчика для регистрации протонов,³⁸ твердотельного электрохромного дисплея,⁴⁰ люминесцентных материалов.⁴⁵

На рубеже 1990-х годов в научной периодике появились сообщения о применении соединений состава $M^I M^V UO_6 \cdot n H_2O$, где M^V — ванадий, ниобий, тантал, сурьма, для фиксации экологически опасных радионуклидов с целью их иммобилизации от среды обитания человека.^{35, 36, 46–50}

В это же время были опубликованы работы,^{52, 53} в которых показано, что место урана(VI) в соединениях $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ могут занимать нептуний(VI), плутоний(VI) и америций(VI),⁵¹ а место M^I — лантаниды(III) и

актиниды(III). Известны также синтетические и природные соединения состава $M_{0.5}^{II} P(As)UO_6 \cdot n H_2O$, где M^{II} — щелочноземельный или другой двухвалентный элемент.^{54–57}

Сравнение структурных характеристик соединений $M_{1/m}^m P(As)UO_6 \cdot n H_2O$, где M^m — одно-, двух- или трехвалентные элементы, с одной стороны, и соединений $M_{1/n}^n M^V M^V O_6 W \cdot n H_2O$, где M^V — ванадий, ниобий, тантал, сурьма, а M^{VI} — нептуний, плутоний, америций, с другой, показывает, что все соединения имеют слоистый тип структуры и, вероятно, склонны к образованию смешанных кристаллов. Это указывает на возможность их использования для удержания широкого спектра радионуклидов в различных валентных состояниях в форме единой термостойкой и химически устойчивой кристаллической матрицы.^{52–57}

III. Строение соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$

Вопросам строения соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ посвящено большое число работ.^{2, 13, 30, 51, 58–67} Однако функциональный состав данных соединений трактуется различными авторами по-разному. В большинстве научных публикаций фосфорно- и мышьяковокислые соединения урана(VI) и одновалентных элементов рассматриваются как двойные соли — двузамещенные фосфаты и арсенаты уранила состава $UO_2 M^I PO_4 \cdot n H_2O$ и $UO_2 M^I AsO_4 \cdot n H_2O$. Такая запись формульной единицы предполагает существование анионной подрешетки, образуемой фосфатными или арсенатными тетраэдрами, и катионной подрешетки, в узлах которой находятся уранильные группы и катионы одновалентного элемента. Однако такое представление соединений — в большей степени дань традиции, установленной минералогами применительно к минералам урана(VI),² чем истинное положение, отвечающее экспериментальным фактам.

В соответствии с данными рентгеноструктурного исследования в соединении $UO_2 HPO_4 \cdot 4 H_2O$ (см.³⁰) уран находится в октаэдрическом окружении атомов кислорода, причем два атома кислорода вдоль одной из осей четвертого порядка действительно образуют укороченные связи $O \cdots U \cdots O$ повышенной кратности, которые и принимаются за изолированную уранильную группу UO_2^{2+} . Однако четыре другие уран-кислородные связи в октаэдре также отличаются значительной прочностью и не допускают обособления уранильной группы без разрушения структуры в целом.

С нашей точки зрения, которой придерживаются и другие исследователи (см., например,⁵¹), рассматриваемые соединения следует считать солями фосфорноурановой и мышьяковоурановой кислот, имеющими состав $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$. В этих соединениях фосфор и уран, мышьяк и уран образуют совместный анионный каркас в форме двумерных слоев типа $[P(As)UO_6]_{2\infty}^{n-}$, отличающихся повышенной устойчивостью. Катионы, связывающие слои, играют значительно меньшую роль в формировании кристаллической структуры в целом. Они лишь способствуют наведению определенного порядка в межслоевом пространстве, упорядочивая размещение молекул H_2O и регулируя их количество.

Вряд ли следует считать соединения $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ сложными оксидами урана(VI), поскольку в соответствии с принятыми представлениями⁶⁸ в их структуре достаточно легко могут быть обособлены катионная и анионная подрешетки. Такое разделение в структуре сложного оксида обычно затруднено. Таким образом, наиболее правильной формой записи формульной единицы рассматриваемых соединений будет $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$, так как она наилучшим образом отражает их функциональные свойства и особенности строения.

Прямые структурные исследования соединений состава $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ с использованием методов рентгеноструктурного анализа и нейтронной дифрактометрии прово-

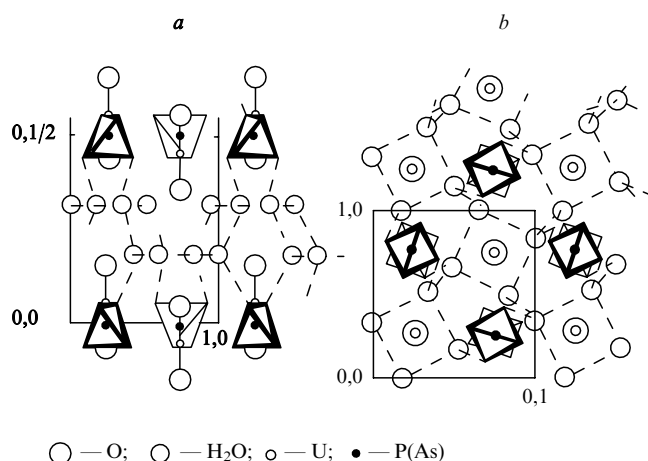


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в проекции на плоскости 100 (a) и 001 (b)

дильсь на монокристаллах $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см.³⁰), $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см.⁶⁰), $\text{LiAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см.⁶²), $\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (см.⁶¹) и $\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (см.¹³). Анализ этих данных показывает, что фосфорноурановая и мышьяковоурановая кислоты являются полными структурными аналогами. В качестве иллюстрации на рис. 1 представлена кристаллическая структура $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в проекции на кристаллографические плоскости 100 и 001 (см.³⁰). В соответствии с этими данными структура имеет типично слоистый характер. Атомы урана(VI) находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода, два из которых образуют связи $\text{O} \cdots \text{U} \cdots \text{O}$ повышенной кратности вдоль оси, перпендикулярной плоскости слоя $[\text{P(As)UO}_6]_{2\infty}^{n-}$. Четыре других атома кислорода принадлежат четырем различным тетраэдрическим фосфатным или арсенатным группам. Между слоями расположены молекулы воды, связанные между собой Н-связями в квадраты, плоскости которых параллельны плоскости слоя. Центры квадратов находятся на осях, проходящих через «уранильные группировки». Протоны, компенсирующие отрицательный заряд слоя, распо-

жены между двумя ближайшими молекулами воды из соседних квадратов. Таким образом, только две молекулы воды связаны с протонами, они образуют ионы гидроксония H_3O_2^+ . Сравнение кристаллических структур кислот $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, солей $\text{LiAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показывает, что и водородные, и солевые формы имеют аналогичное строение двумерного слоя $[\text{P(As)UO}_6]_{2\infty}^{n-}$. Различия проявляются лишь в позициях катионов щелочного металла и протона. Так, при замещении протона ионом лития изменений в структуре не наблюдается, число молекул воды также сохраняется. Но в случае больших по размеру ионов K^+ позиции H^+ или Li^+ становятся недоступными. Поэтому при замене H^+ на K^+ происходит вытеснение из структуры соединения иона гидроксония H_3O^+ и катион K^+ занимает позицию одной из молекул воды. В результате калиевая соль содержит на одну молекулу H_2O меньше. Вероятно, такой же механизм замещения имеет место и в случае соединений натрия и рубидия. Однако прямые структурные исследования на данных кристаллических фазах не проводились. Имеются лишь многочисленные результаты рентгенофазового анализа и индиферирования рентгенограмм порошков фосфорно- и мышьяковоурановых производных водорода, лития, натрия, калия и рубидия. О противоречивости и неоднозначности имеющихся результатов можно судить, анализируя приведенные в табл. 1 кристаллографические характеристики, вычисленные различными авторами. Неопределенность информации относится как к выбору сингонии и пространственной группы симметрии, так и определению количества молекул воды, приходящихся на одну формульную единицу соединения. Какая-либо информация о составе и строении производных цезия в литературе отсутствует.

Рентгеноструктурные исследования, выполненные на монокристаллах $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в начале 1980-х годов, в значительной мере прояснили природу и положение воды в данных соединениях. В предшествующий период предпринимались неоднократные попытки изучить природу воды в $\text{M}^{\text{I}}\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с применением других методов. В одной из ранних публикаций⁶⁹ дана упрощенная трактовка ИК-спектров $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в которых выделены полосы, принадлежащие «уранильной» группе. В работе⁷⁰ приведено более полное описание состояния воды на основании анализа ИК-спектров и сделано заключение о наличии в

Таблица 1. Кристаллографические характеристики соединений $\text{M}^{\text{I}}\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с тетрагональной сингонией

Соединение	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å		Z	Ссылки	Соединение	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å		Z	Ссылки
		a	c					a	c		
$\alpha\text{-HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	6.995	17.491	4	30	$\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	7.153	17.607	—	67
$\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	6.979	17.465	4	67	$\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	7.12	8.77	2	51
$\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	6.973	17.414	—	45	$\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	7.157	17.612	—	45
$\text{LiPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	6.93	9.07	2	51	$\text{LiAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/n</i>	7.097	9.190	2	62
$\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	7.00	8.72	2	51	$\text{LiAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	7.13	9.21	2	51
$\text{NaPUO}_6 \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$	—	6.97	8.69	1	51	$\text{NaAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	7.152	17.292	4	67
$\text{NaPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	7.04	8.46	—	51	$\text{NaAsUO}_6 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	—	7.15	8.73	2	51
$\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	6.994	17.784	4	61	$\text{NaAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/n</i>	7.12	8.70	—	51
$\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	6.99	8.9	2	51	$\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	7.176	18.126	4	13
$\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	6.99	8.89	1	51	$\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/n</i>	7.17	9.07	2	13
$\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	6.991	17.806	4	67	$\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	7.163	17.846	4	67
$\text{RbPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	7.02	18.24	4	67	$\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	7.19	8.99	2	51
$\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/nmm</i>	7.16	8.80	—	51	$\text{RbAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>P4/ncc</i>	7.19	17.65	4	67

Таблица 2. Рентгенометрические данные для соединений $M^I\text{PUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см.⁷¹)

$\text{HPUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			$\text{LiPUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			$\text{NaPUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			hkl	$\text{KPUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			$\text{RbPUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			$\text{CsPUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$			hkl
$d_p, \text{\AA}$	$d_s, \text{\AA}$	$I, \%$	$d_p, \text{\AA}$	$d_s, \text{\AA}$	$I, \%$	$d_p, \text{\AA}$	$d_s, \text{\AA}$	$I, \%$		$d_p, \text{\AA}$	$d_s, \text{\AA}$	$I, \%$	$d_p, \text{\AA}$	$d_s, \text{\AA}$	$I, \%$	$d_p, \text{\AA}$	$d_s, \text{\AA}$	$I, \%$	
8.720	8.672	100	9.121	9.118	100	8.577	8.588	100	002	8.915	8.974	33	9.041	9.025	71	8.814	8.801	44	002
5.451	5.438	28	5.526	5.522	31	5.409	5.405	36	102	5.494	5.505	45	5.532	5.522	30	—	—	—	102
4.938	4.941	17	4.911	4.901	23	4.928	4.914	36	110	4.933	4.928	36	4.946	4.941	36	4.953	4.955	33	110
4.297	4.301	23	4.324	4.322	38	4.273	4.270	47	112	4.317	4.311	38	4.339	4.332	45	4.318	4.32	22	112
3.698	3.700	70	3.812	3.818	77	3.652	3.655	81	104	3.756	3.754	100	3.793	3.801	100	3.730	3.731	100	104
3.492	3.243	35	3.245	3.243	51	3.228	3.226	51	202	3.249	3.249	73	3.262	3.261	98	3.255	3.255	67	202
2.940	2.940	17	2.940	2.940	34	2.929	2.931	29	212	2.945	2.945	55	2.945	2.954	54	2.952	2.954	22	212
2.684	2.683	28	2.785	2.784	31	2.645	2.644	24	106	2.732	2.734	31	—	—	—	—	—	—	106
2.539	2.539	11	2.567	2.567	15	—	—	—	214	—	—	—	2.574	2.578	18	—	—	—	116
2.505	2.505	7	—	—	—	—	—	—	116	—	—	—	2.473	2.475	18	—	—	—	220
2.376	2.374	9	2.371	2.374	22	—	—	—	222	2.377	2.377	36	2.385	2.386	30	—	—	—	222
2.208	2.206	9	2.1967	2.198	28	2.204	2.204	24	310	2.206	2.209	31	2.212	2.214	36	—	—	—	310
2.141	2.141	7	—	—	—	2.134	2.134	21	312	2.142	2.146	45	—	—	—	—	—	—	312
2.128	2.129	21	2.173	2.173	29	—	—	—	216	—	—	—	2.151	2.151	36	—	—	—	108
2.081	2.080	10	—	—	—	—	—	—	108	2.062	2.062	27	—	—	—	—	—	—	304
2.054	2.053	11	—	—	—	—	—	—	304	1.831	1.831	17	—	—	—	—	—	—	306
1.1994	1.994	11	—	—	—	—	—	—	118										
—	—	—	1.842	1.841	17	—	—	—	306										
1.788	1.787	7	—	—	—	—	—	—	218										
1.746	1.746	7	—	—	—	—	—	—	400										
1.644	1.645	14	—	—	—	—	—	—	1.1.10										

Примечание. Принятые обозначения: d_p и d_s — рассчитанные и экспериментально определенные значения межплоскостных расстояний, I — относительная интенсивность.

структуре $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ иона гидроксония состава H_3O_4^+ . К такому же выводу пришли авторы работы²⁸, отмечавшие локализацию протона в гидроксонии. Следует отметить, что это был неправильный вывод, поскольку в ИК-спектрах, приведенных в цитируемых работах, присутствовала полоса деформационных колебаний H_2O в области 1625 см^{-1} . Эта полоса свидетельствует о том, что часть воды не принадлежит гидроксонии. Последующие прямые структурные исследования показали, что только две из четырех молекул воды участвуют во взаимодействии с протоном, давая гидроксоний типа H_5O_2^+ (см.⁶⁰).

Таким образом, можно констатировать, что особенности строения и состояние молекулы воды в $\text{M}^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ надежно установлены лишь для небольшого числа соединений, а именно для $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для соединений $\text{NaP(As)UO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbP(As)UO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выполнен лишь фазовый рентгенографический анализ, свидетельствующий об их возможной принадлежности единому структурному типу. Аналогичные соединения цезия не изучались, и об их строении в литературе ничего не сообщается.

Исследование строения кристаллических фаз $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и их производных со всеми щелочными металлами, включая и впервые полученные нами производные цезия, выполненные в начале 1990-х годов (табл. 2 и 3), свидетельствуют о том, что все соединения имеют на рентгенограммах аналогичный набор близких по положению и относительной интенсивности максимумов отражения. Лишь в случае $\text{CsPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ наблюдается уменьшение относительной интенсивности

ряда дифракционных пиков и сокращение их количества. Последнее может быть следствием стерических напряжений, возникающих в кристаллических решетках при внедрении в них больших по размерам ионов цезия.

Аналитическое индентирование рентгенограмм представленных в табл. 4 соединений по методу порошка показывает, что все они структурно подобны и имеют близкие параметры элементарной ячейки. Анализ ИК-спектров позволяет более полно интерпретировать строение исследуемых соединений. Спектры всех соединений в каждом из рядов фосфатов и арсенатов урановых производных аналогичны друг другу по числу полос поглощения, их положению и относительной интенсивности. Они подтверждают не только структурное подобие, но и аналогичный функциональный состав и одинаковый характер искажения в них основных координационных полиэдров фосфора и мышьяка (тетраэдр), урана(VI) (октаэдр) и щелочного металла. Отнесение полос поглощения в соединениях $\text{M}^I\text{PUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}^I\text{AsUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлено в табл. 5 и 6. Частичное наложение валентных колебаний арсенатного тетраэдра и валентных колебаний укороченных связей $\text{U} \cdots \text{O} \cdots \text{U}$ в октаэдре UO_6 в области $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ не затрудняет их отнесение в силу высокой характеристичности.

В спектрах различают характерные колебания кристаллизационной воды. Прежде всего обращает на себя внимание разделение на составляющие полос ν_2 деформационных колебаний воды в спектрах $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В спектре $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ колебание ν_2 воды при 1637 см^{-1} сопровождается полосой с интенсивностью, равной интенсивности полосы при 1737 см^{-1} , соответствующей деформации

Таблица 3. Рентгенометрические данные для соединений $M^IAsUO_6 \cdot nH_2O$ (см.⁷²)

HAsUO ₆ · n H ₂ O			LiAsUO ₆ · n H ₂ O			NaAsPUO ₆ · n H ₂ O			hkl	KAsUO ₆ · n H ₂ O			RbAsUO ₆ · n H ₂ O			CsAsUO ₆ · n H ₂ O			hkl
<i>d_p</i> , Å	<i>d₃</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d_p</i> , Å	<i>d₃</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d_p</i> , Å	<i>d₃</i> , Å	<i>I</i> , %		<i>d_p</i> , Å	<i>d₃</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d_p</i> , Å	<i>d₃</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d_p</i> , Å	<i>d₃</i> , Å	<i>I</i> , %	
8.797	8.801	100	8.904	8.845	100	8.560	8.547	100	002	9.069	8.845	100	8.797	8.715	100	9.187	8.801	100	002
5.544	5.539	25	5.575	5.574	7	5.484	5.488	10	102	5.625	5.574	9	5.562	5.556	7	—	—	—	102
5.049	5.039	12	5.055	5.039	5	5.050	5.049	5	110	5.072	5.071	4	5.076	5.007	5	—	—	—	110
4.379	4.385	22	—	—	—	—	—	—	112	4.427	4.440	22	4.397	4.396	43	4.430	4.428	80	112
—	—	—	4.452	4.439	24	4.280	4.301	22	004	3.883	3.788	22	3.750	3.746	31	3.865	3.762	33	104
3.745	3.746	53	3.779	3.778	19	3.671	3.685	36	104	3.586	3.576	7	3.589	3.590	8	3.576	3.583	13	200
3.570	3.569	22	3.575	3.576	5	3.571	3.596	10	200	—	—	—	3.324	3.326	14	—	—	—	114
3.308	3.308	34	3.317	3.314	12	3.295	3.296	14	202	3.335	3.320	9	—	—	—	3.332	3.314	20	202
3.001	2.998	16	3.009	3.010	5	2.993	2.993	5	212	—	—	—	3.016	3.013	8	—	—	—	212
2.772	2.771	6	2.787	2.789	5	—	—	—	204	2.023	2.003	4	—	—	—	—	—	—	006
2.713	2.710	16	—	—	—	2.650	2.663	13	106	2.786	2.743	9	2.715	2.718	10	—	—	—	106
2.584	2.662	9	—	—	—	2.560	2.560	5	214	2.597	2.596	4	2.539	2.543	8	—	—	—	116
—	—	—	2.559	2.560	5	—	—	—	116	2.536	2.537	4	—	—	—	—	—	—	220
2.524	2.529	14	—	—	—	2.525	2.527	5	220	—	—	—	2.439	2.442	5	—	—	—	22
2.426	2.426	11	2.432	2.433	6	—	—	—	222	—	—	—	—	—	—	2.221	2.219	33	303
2.199	2.196	12	2.226	2.225	31	2.484	2.151	12	008	—	—	—	2.199	2.201	32	—	—	—	008
2.160	2.161	12	2.175	2.176	7	—	—	—	216	—	—	—	2.165	2.163	10	—	—	—	216
2.093	2.017	16	2.037	2.040	12	1.940	1.918	10	118	2.162	2.176	5	2.103	2.103	8	—	—	—	108
—	—	—	1.781	1.780	7	—	—	—	0.0.10	—	—	—	2.018	2.019	10	—	—	—	118
1.661	1.661	12	1.680	1.681	10	—	—	—	1.1.10	2.029	2.040	9	—	—	—	2.029	2.032	15	314
1.578	1.576	16	—	—	—	—	—	—	2.0.10	1.814	1.812	4	—	—	—	—	—	—	0.0.10
										—	—	—	1.662	1.665	11	—	—	—	1.1.10
										—	—	—	1.580	1.581	7	—	—	—	2.0.10

ционным колебаниям иона гидроксония.⁷⁴ В спектре HAsUO₆ · 4H₂O имеет место аналогичное разделение колебаний ν_2 воды на полосы при 1626 и 1737 см⁻¹. Сопоставимые по относительной интенсивности дублеты ν_2 позволяют считать, что две молекулы воды образуют ион гидроксония состава H₅O₂⁺, а две оставшиеся молекулы воды сохраняют молекулярную индивидуальность.⁷³

Таблица 4. Параметры тетрагональной элементарной ячейки соединений $M^IP(As)UO_6 \cdot nH_2O$ (пространственная группа $P4/ncc$, $Z = 4$)^{71, 72}

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
HPuO ₆ · 4H ₂ O	6.984 ± 0.001	17.440 ± 0.004
LiPuO ₆ · 4H ₂ O	6.945 ± 0.002	18.242 ± 0.013
NaPuO ₆ · 3H ₂ O	6.949 ± 0.001	17.154 ± 0.007
KPuO ₆ · 3H ₂ O	6.977 ± 0.002	17.829 ± 0.010
RbPuO ₆ · 3H ₂ O	6.994 ± 0.002	18.083 ± 0.011
CsPuO ₆ · 3H ₂ O	7.005 ± 0.003	17.629 ± 0.014
HAsUO ₆ · 4H ₂ O	7.140 ± 0.002	17.594 ± 0.007
LiAsUO ₆ · 4H ₂ O	7.149 ± 0.006	17.808 ± 0.012
NaAsUO ₆ · 3H ₂ O	7.142 ± 0.002	17.119 ± 0.009
KAsUO ₆ · 3H ₂ O	7.172 ± 0.008	18.138 ± 0.042
RbAsUO ₆ · 3H ₂ O	7.178 ± 0.005	17.594 ± 0.018
CsAsUO ₆ · 3H ₂ O	7.151 ± 0.031	18.374 ± 0.080

В ИК-спектрах LiPuO₆ · 4H₂O и LiAsUO₆ · 4H₂O колебания ν_2 воды также представлены дублетами при 1635 и 1675 см⁻¹ для первого соединения и при 1614 и 1659 см⁻¹ для второго. Появление дублетов является следствием неоднородности молекул воды в соединениях лития и указывает на изоляцию части воды в форме комплексных ионов типа (H₂OliOH₂)⁺ за счет образования известной Li-связи. Таким образом, небольшие размеры ионов H⁺ и Li⁺, их высокое электростатическое поле являются причиной повышенного содержания молекул воды в кристаллических решетках HP(As)UO₆ · 4H₂O и LiP(As)UO₆ · 4H₂O и обуславливают вхождение молекул воды в ионы гидроксония и «лиония». Полосы ν_2 деформационных колебаний H₂O при 1600 см⁻¹ в соединениях натрия, калия, рубидия и цезия свидетельствуют о типично молекулярной форме воды.

Валентные колебания ν_1 и ν_3 воды в области 3400 см⁻¹ не разрешены ни в одном из исследуемых соединений. Они представлены в спектрах широкой полосой, что обусловлено наличием разветвленных Н-связей между молекулами кристаллизационной воды.

Ионы Cs⁺ характеризуются наибольшим в ряду щелочных металлов кристаллохимическим радиусом и весьма слабым силовым полем. Вследствие этого на рентгенограммах соединений CsPuO₆ · 3H₂O и CsAsUO₆ · 3H₂O наблюдается исчезновение ряда дифракционных пиков, обусловленное стерическими причинами, что свидетельствует о некотором разупорядочении структуры.

Таким образом, все рассматриваемые соединения состава $M^IP(As)UO_6 \cdot nH_2O$, где $M^I = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, являются индивидуальными кристаллическими фазами, принадлежащими одному структурному ряду. Они имеют оди-

Таблица 5. Отнесение частот в ИК-спектрах $M^I\text{PuO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см.⁷¹)

Отнесение	Частоты колебаний, см ⁻¹					
	$\text{HPuO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiPuO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaPuO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{KPuO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{RbPuO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{CsPuO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3350 ср	3390 ср	3400 ср	3440 ср	3440 ср	3390 ср
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1637 ср	1675 ср 1635 ср	1633 ср	1640 ср	1603 ср	1645 ср
$\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$	1737 ср					
$\nu(\text{PO}_4)$	1090 сл 985 с	1106 сл 993 с	1103 сл 997 с	1107 сл 997 с	1106 сл 997 с	1104 сл 993 с
$\delta(\text{PO}_4)$	600 сл	610 сл	610 сл	590 сл	590 сл	590 сл
$\nu(\text{U}=\text{O})$	907 с 809 сл	905 с 800 сл	903 с 803 сл	903 с 800 сл	897 с 783 сл	900 с 803 сл

Примечание. Здесь и далее приняты следующие обозначения колебаний: с – сильные, ср — средние, сл — слабые.

Таблица 6. Отнесение частот в ИК-спектрах $M^I\text{AsUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см.⁷²)

Отнесение	Частоты колебаний, см ⁻¹					
	$\text{HASUO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiAsUO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaAsUO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{KAsUO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{RbAsUO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{CsAsUO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3350 ср	3425 ср	3395 ср	3420 ср	3400 ср	3395 ср
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1626 ср	1659 ср 1614 ср	1626 ср	1621 ср	1618 ср	1626 ср
$\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$	1737 ср					
$\nu(\text{AsO}_4)$	895 сл 803 с	889 сл 805 с	886 сл 802 с	885 сл 805 с	881 сл 804 с	885 сл 802 с
$\delta(\text{AsO}_4)$	451 ср	453 ср	445 ср	453 ср	447 ср	449 ср
$\nu(\text{U}=\text{O})$	916 ср	918 ср	917 ср	919 ср	921 ср	919 ср

наковый принцип компоновки координационных полиэдров структурообразующих элементов и отличаются друг от друга лишь количеством кристаллизационной воды.

IV. Термографическое изучение соединений $M^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Наличие кристаллизационной воды обуславливает важные свойства соединений $M^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со слоистой структурой. Гидратируемость подобного рода соединений имеет две особенности: неодинаковое содержание воды при разных щелочных металлах и ее различный характер в рассматриваемых соединениях. Одно и то же соединение из рассматриваемого ряда в зависимости от условий образования может находиться в состоянии различной гидратируемости. Число молекул воды при переходе от одной степени гидратации к другой изменяется ступенчато, при этом характер, место и роль воды в структуре каждой гидратной формы различаются. Устойчивость той или иной гидратной формы определяется размером катиона щелочного металла. Удаление воды при одном и том же ее содержании из соединений с различными катионами сопровождается разными по величине энергетическими эффектами. Это связано с характером упорядоченности молекул воды в структуре соединения, их связями как с межслоевым катионом и уранфосфатным (уранарсенатным) слоем, так и между собой. Вода, в свою очередь, определяет порядок упаковки урананионных слоев, и ее удаление приводит к сдвигу слоев друг относительно друга. Полное удаление воды может привести к максимальной разупорядоченности и, как следствие, — к сохранению лишь двумерной упорядоченности в пределах урананионного слоя.

Несмотря на то что изучение дегидратации ряда соединений состава $M^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ продолжается более 30 лет, информация о температурных интервалах, в которых происходит удаление воды, противоречива. Так, по данным работы⁷⁵ 3,5 молекулы воды в расчете на формульную единицу удаляются из $\text{HPuO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале 30–180°C, а 4 молекулы — при 230–250°C. В то же время по данным работы⁷⁶ три молекулы воды удаляются из $\text{HPuO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 60°C. В работе⁷⁷ сообщается об удалении 2,5 молекул воды из этого же соединения при 60–70°C, а всей воды — при 220°C. Наиболее полная информация о дегидратации $\text{HPuO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приведена в работах^{78,79}. Эти результаты представлены в табл. 7.

Приведенные результаты противоречат данным других авторов как в отношении температурных интервалов, так и в отношении количества удаляемых молекул воды. Однако они позволяют оценить энтальпию суммарного процесса дегидратации кристаллического соединения $\text{HPuO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Таблица 7. Характеристики процесса дегидратации $\text{HPuO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см.^{78,79})

Соединение	Температурный интервал дегидратации, К	Количество удаляемых молекул воды	$\Delta_r H^\circ(T)$, ккал · моль ⁻¹
$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	323–353	2.0	12.3 ± 0.6
$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	373–388	0.5	13.5 ± 0.8
$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	443–463	1.5	15.6 ± 0.7
$\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	833–873	0.5	—

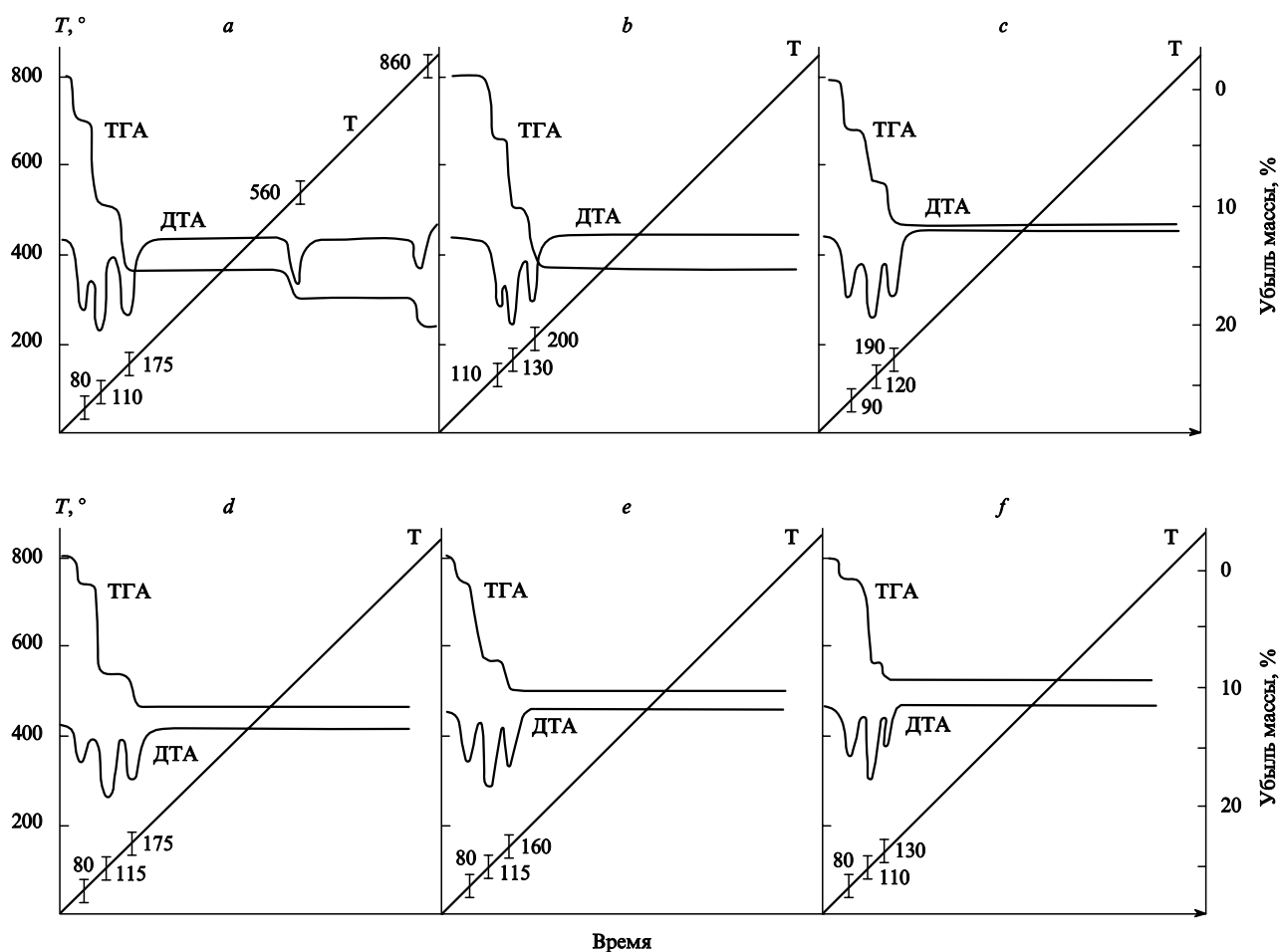
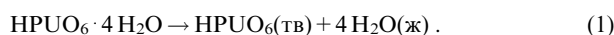


Рис. 2. Дериватограммы соединений состава $M^I\text{PUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: *a* — $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *b* — $\text{LiPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *c* — $\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *d* — $\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *e* — $\text{RbPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *f* — $\text{CsPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

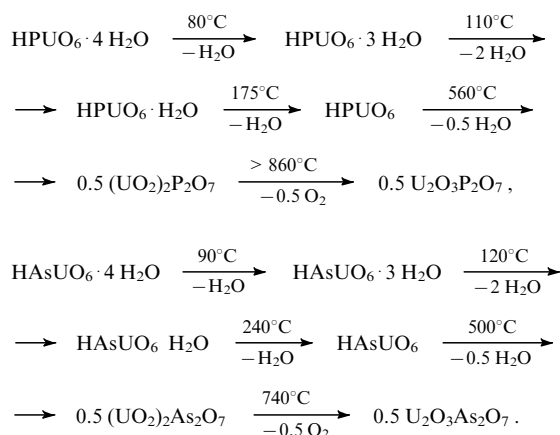


С учетом поправок на энтальпию испарения воды⁸⁰ энтальпия дегидратации четырех молекул H_2O в пересчете на жидкую воду равна $\Delta_r H_1^\circ(298) = 16.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. По существу, этими результатами и ограничивается наиболее обоснованная с научной точки зрения информация о процессах дегидратации соединений ряда $M^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Дополнительно можно отметить лишь отдельные, выполненные в разное время работы по дегидратации $\text{LiPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см.³), $\text{NaPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см.²). Однако различные условия проведения эксперимента, неоднозначность в определении числа молекул воды в формульных единицах одних и тех же соединений, ограниченное число изученных представителей структурного ряда $M^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ оставляет проблему их дегидратации малоизученной.

Еще менее изучена термическая устойчивость соединений ряда $M^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Лишь для соединения $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ практически все изучавшие его авторы (см., например, работы^{25, 59, 79, 81}) предлагают одинаковые схемы распада. Термическая устойчивость других соединений $M^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не изучалась.

Термографическое исследование соединений $M^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выполненное нами методом дериватографии в сочетании с рентгенофазовым анализом промежуточных и конечных продуктов дегидратации и термораспада, показывает, что наименьшую термостойкость имеют кислоты $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см.^{71–73}). В соответствии с представленными на рис. 2 и 3 дериватограммами

процесс их термораспада может быть представлен следующими реакциями:



Анализ приведенных выше данных показывает, что оба соединения имеют одинаковые механизмы дегидратации и термораспада, с той лишь разницей, что удаление воды из $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходит при более высокой температуре и требует больших энергетических затрат. В то же время конденсация кислотных групп в HAsUO_6 протекает с меньшими энергетическими затратами, чем это имеет место в случае HPUO_6 . Более высокие температурные интервалы дегидратации $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с

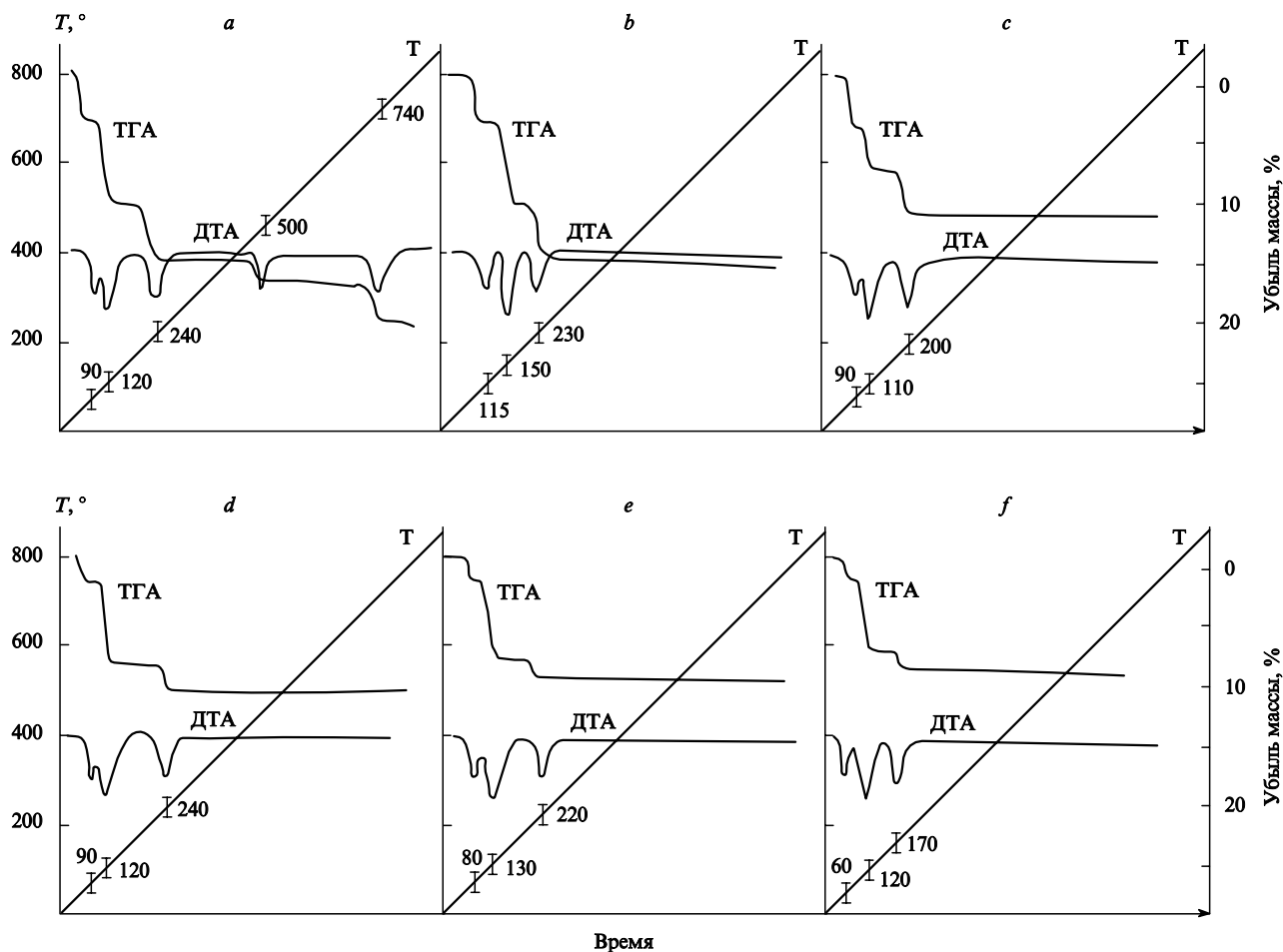


Рис. 3. Дериватограммы соединений ряда $M^IAsUO_6 \cdot nH_2O$: *a* — $HAsUO_6 \cdot 4H_2O$; *b* — $LiAsUO_6 \cdot 4H_2O$; *c* — $NaAsUO_6 \cdot 3H_2O$; *d* — $KAsUO_6 \cdot nH_2O$; *e* — $RbAsUO_6 \cdot 3H_2O$; *f* — $CsAsUO_6 \cdot 3H_2O$

$HPUO_6 \cdot 4H_2O$ при их аналогичном составе и полном структурном подобии могут быть обусловлены координационной ненасыщенностью мышьяка в полиэдре AsO_4 , в результате которой происходит перераспределение электронной плотности в цепи $As \leftarrow O \leftarrow H$, приводящее к упрочнению Н-связей. Это свойство мышьяка(V) характерно для многих арсенатов⁸² и проявляется даже в As_2O_5 , в кристаллической решетке которого 50% атомов мышьяка имеют тетраэдрическую, а 50% — октаэдрическую координацию,⁷⁷ что совершенно не характерно для кислородных соединений фосфора.

Более высокие температуры конденсации кислых фосфатных групп с образованием пиродифосфатов вполне закономерны и являются следствием координационной насыщенности фосфора в тетраэдре PO_4 , определяющей устойчивость последнего.

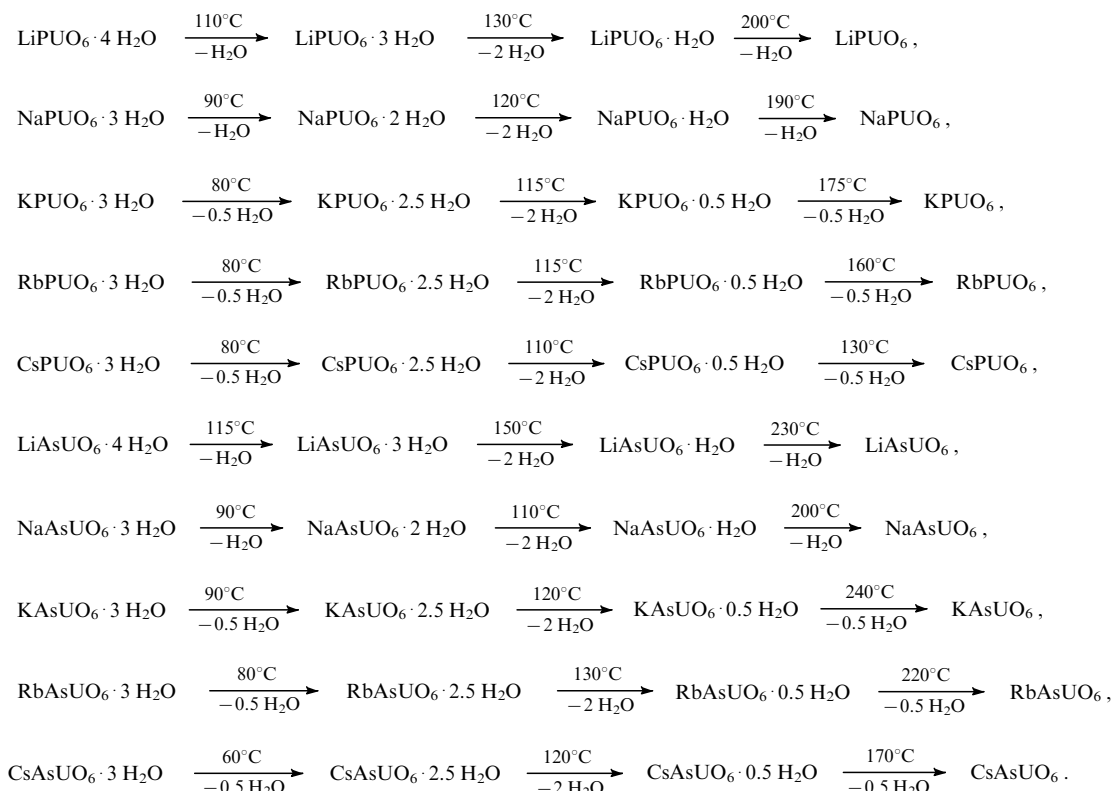
Соединения $M^I P(As)UO_6 \cdot nH_2O$, где $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$, отличаются более высокой термостойкостью по сравнению с соответствующими кислотами. Все они после постепенного удаления молекулярной воды имеют состав $M^I P(As)UO_6$. Однако исключение молекул воды из координационного окружения катиона щелочного металла приводит к разрушению координационного многогранника последнего и к разрушению структуры соединений в целом. Ниже приведены реакции дегидратации $M^I PUO_6 \cdot nH_2O$ и $M^I AsUO_6 \cdot nH_2O$ (схема 1).

В представленных на схеме 1 реакциях дегидратации соединений $M^I(P)AsUO_6 \cdot nH_2O$, где $M^I = H, Li, Na, K, Rb, Cs$, проявляется несколько тенденций. Во-первых, фосфорурановые и мышьякорурановые соединения одного и

того же одновалентного элемента имеют одинаковые стадии в реакциях дегидратации. Во-вторых, для фосфорурановых производных характерны менее высокие температурные интервалы дегидратации, что может быть следствием менее прочного связывания воды в составе данных соединений. В-третьих, наблюдается понижение температурных интервалов дегидратации при переходе от производных лития к производным цезия как для фосфорурановых, так и для мышьякорурановых соединений. Этот эффект соответствует уменьшению энтальпий дегидратации ионов щелочных металлов с увеличением их размеров и указывает на включение молекул воды в координационное окружение одновалентного элемента. В-четвертых, конденсация кислотных групп в $HAsUO_6$ протекает с меньшими энергетическими затратами, чем это имеет место в $HPUO_6$. Это различие может быть обусловлено координационной ненасыщенностью мышьяка в тетраэдре AsO_4 , определяющей его меньшую устойчивость.

В связи с термораспадом следует рассмотреть еще одно упоминавшееся выше обстоятельство. Полная дегидратация соединений $M^I P(As)UO_6 \cdot nH_2O$ приводит к их аморфизации, т. е. к нарушению дальнего порядка и, как следствие, к разупорядочению кристаллической решетки. Это весьма важное обстоятельство, поскольку оно связано с изменением энергетического состояния соединений и должно влиять на величины стандартных энтальпий их образования. В чем причина аморфизации? Прямые структурные исследования, выполненные на монокристаллах $KAsUO_6 \cdot 3H_2O$ (см.¹³), $KPUO_6 \cdot 3H_2O$ (см.⁶¹) и

Схема 1

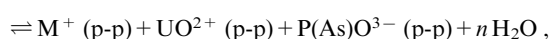
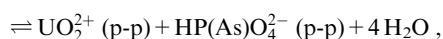


LiAsUO₆·4H₂O (см.⁶²), показывают, что атомы щелочных металлов включают в свое координационное окружение кислород кристаллизационной воды. Поскольку атомы кислорода молекулярной воды занимают в структуре соединений так называемые кристаллографические позиции, удаление воды приводит к разрушению координационных полиэдров одновалентных элементов и разупорядочению структуры в целом. Возможность возникновения нового координационного окружения вокруг атомов щелочного металла существенно затруднена, поскольку имеющиеся в соединениях M^IP(As)UO₆ атомы кислорода уже принадлежат октаэдрам урана и тетраэдрам фосфора (мышьяка) и весьма жестко зафиксированы в структуре. В результате вместо прочной решетки кристаллогидрата M^IP(As)UO₆·nH₂O возникает менее устойчивая структура безводного соединения с сильно поляризованной связью M^{δ+}[P(As)UO₆]^{δ-}, аналогичной той, что имеет место в ионных расплавах.

V. Термодинамические свойства соединений M^IP(As)UO₆·nH₂O

До наших исследований в литературе практически отсутствовали данные по определению стандартных термодинамических функций образования соединений M^IP(As)UO₆·nH₂O.

В ряде работ^{5, 16, 17, 75, 83–85} была предпринята попытка рассчитать значения стандартной функции Гиббса образования ряда соединений этого типа при 298.15 К (Δ_fG°, кДж·моль⁻¹) по величинам произведения растворимости (K_s) в водных растворах. В основу расчета положено представление о том, что на границе раздела осадок ⇌ раствор существуют следующие равновесия:



где M^I — щелочные элементы.

Учитывая малую концентрацию ионов в растворе и полагая, что активность твердой фазы равна 1, можно считать, что константы равновесия процессов (2) и (3) равны произведениям растворимости соответствующих соединений. Тогда

$$\Delta_r G_{2,3}^\circ(298) = -298.15 \cdot 8.314 \cdot \ln K_s, \text{ Дж.}$$

Значения K_s соединений приведены в табл. 8.

В табл. 9 представлены значения Δ_fG°(298) ряда соединений, вычисленные по следующим соотношениям:

$$\Delta_r G^\circ(298, \text{HP(As)UO}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}, \kappa) =$$

$$= \Delta_r G^\circ(298, \text{UO}_2^{2+}, \text{p-p}) + \Delta_r G^\circ(298, \text{HP(As)O}_4^{2-}, \text{p-p}) + 4 \Delta_r G^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + RT \ln K_s,$$

$$\Delta_r G^\circ(298, \text{M}^{\text{I}}\text{P(As)UO}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}, \kappa) =$$

$$= \Delta_r G^\circ(298, \text{M}^{\text{I}+}, \text{p-p}) + \Delta_r G^\circ(298, \text{UO}_2^{2+}, \text{p-p}) + \Delta_r G^\circ(298, \text{P(As)O}_4^{3-}, \text{p-p}) + n \Delta_r G^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + RT \ln K_s.$$

Таблица 8. Произведения растворимости (K_s) некоторых соединений M^IP(As)UO₆·nH₂O

Соединение	K _s	Ссылки
HPUO ₆ ·4H ₂ O	2.14·10 ⁻¹¹	20, 23, 27
HAUO ₆ ·4H ₂ O	3.17·10 ⁻¹¹	17
LiPUO ₆ ·4H ₂ O	2.4·10 ⁻²⁶	3, 21
LiAsUO ₆ ·4H ₂ O	1.5·10 ⁻¹⁹	17
NaPUO ₆ ·4H ₂ O	6.4·10 ⁻²⁴	21, 27
NaAsUO ₆ ·3H ₂ O	1.35·10 ⁻²²	17
KPUO ₆ ·3H ₂ O	8·10 ⁻²⁴	21, 23, 27
KAsUO ₆ ·3H ₂ O	2.25·10 ⁻²³	17
RbPUO ₆ ·3H ₂ O	1·10 ⁻²⁷	21, 27

Таблица 9. Стандартные функции Гиббса образования соединений $M^I P(As)UO_6$ и их кристаллогидратов при 298.15 К

Соединение	$-\Delta_f G^\circ$, кДж·моль $^{-1}$	Ссылки	Соединение	$-\Delta_f G^\circ$, кДж·моль $^{-1}$	Ссылки
$HPuO_6$	2112	83	$HAsUO_6$	1764	17
$HPuO_6$	2109	85	$HAsUO_6 \cdot 4 H_2O$	2679	См. ^a
$HPuO_6$	2090	86	$LiAsUO_6 \cdot 4 H_2O$	2950	84
$HPuO_6 \cdot 4 H_2O$	3052	См. ^a	$NaAsUO_6 \cdot 4 H_2O$	2941	84
$LiPuO_6 \cdot 4 H_2O$	3358	84	$NaAsUO_6 \cdot 3 H_2O$	2703	См. ^a
$NaPuO_6 \cdot 3 H_2O$	3102	84	$KAsUO_6 \cdot 4 H_2O$	2961	84
$KPuO_6$	2391	83	$KAsUO_6 \cdot 3 H_2O$	2728	См. ^a
$KPuO_6 \cdot 3 H_2O$	3102	83	$KAsUO_6$	2021	83
$RbPuO_6 \cdot 3 H_2O$	3121	См. ^a			

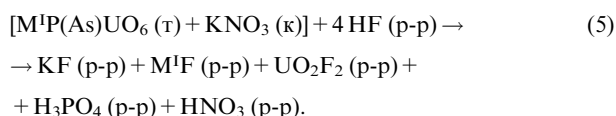
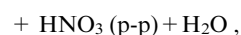
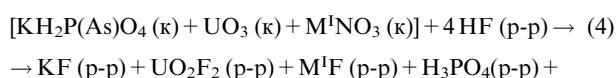
^a Вычислено авторами на основании литературных данных.

В работе⁸⁵ по величине $\Delta_f G^\circ(298)$ и стандартной энтропии образования, рассчитанной по методу вкладов, вычислены стандартные энтальпии образования $NaPuO_6$ (-2536 кДж·моль $^{-1}$) и $KPuO_6$ (-2561 кДж·моль $^{-1}$). Следует заметить, что эти значения можно рассматривать лишь как оценочные результаты. Именно по этой причине в последующих разделах обзора мы подробнее остановимся на определении стандартных энтальпий образования соединений $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ и продуктов их дегидратации.[†]

VI. Стандартные энтальпии образования соединений $M^I P(As)UO_6$ и их кристаллогидратов

В работах^{87–96} приведены подробные схемы определения стандартных энтальпий образования соединений $M^I P(As)UO_6$, где $M^I = H, Li, Na, K, Rb, Cs$, и их кристаллогидратов общей формулы $M^I P(As)UO_6 \cdot n H_2O$, где $n = 4$ для $M^I = H, Li$ и $n = 3$ для $M^I = Na, K, Rb, Cs$. Поэтому в данном обзоре мы рассмотрим лишь общий подход к решению проблемы на примере расчета стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(298)$ соединений $M^I P(As)UO_6$, где $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$.

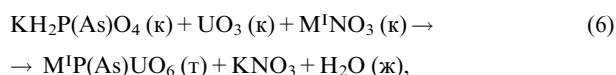
В адиабатическом калориметре, конструкция и методика работы с которым подробно описаны в статье⁹⁷, определяли стандартные энтальпии следующих процессов:



Стандартные энтальпии реакций (4) и (5) приведены в табл. 10.

Соотношение реагентов в реакциях (4), (5) было постоянным и равным 1 моль смеси : 260 моль HF : 800 моль H_2O .

Если вычесть уравнение (5) из уравнения (4), получим следующий процесс:



[†] Эти исследования выполнены нами в 1990–1994 гг. и, к сожалению, не могут быть сопоставлены с какими-либо другими данными ввиду отсутствия в литературе работ такого типа.

стандартная энтальпия которого в соответствии с законом Гесса равна $\Delta_f H^\circ_6(298) = \Delta_f H^\circ_4(298) - \Delta_f H^\circ_5(298)$.

В то же время величина $\Delta_f H^\circ_6(298)$ равна алгебраической сумме $\Delta_f H^\circ(298)$ всех участников реакции (6). Тогда по величинам $\Delta_f H^\circ_6(298)$ и литературным данным о стандартных энтальпиях образования соответствующих реагентов (табл. 11) можно рассчитать стандартные энтальпии образования изученных соединений (табл. 12).

Для проверки полученных результатов были выполнены следующие дополнительные эксперименты. Во-первых, энтальпии реакций (4) и (5) были определены при двух других соотношениях реагентов (1 моль смеси : 130 моль HF и 1 моль смеси : 520 моль HF). Установлено, что величины $\Delta_f H^\circ_{4,5}(298)$ не зависят от мольного отношения реагентов в пределах погрешности эксперимента (1.5–3.0%). Во-вторых, энтальпии реакций (4) и (5) были определены с участием двух кислот — HF и HCl. При этом установлено, что энтальпии реакций (6) в пределах погрешности эксперимента совпадают между собой. Именно поэтому продукты реакций (4) и (5) указаны как наиболее вероятные. Их химическая природа может быть иной, но важно, что они одинаковы в соответствующих парах реакций.

Анализ полученных результатов показывает, что реакции (4) и (5) экзотермичны (табл. 10); причем абсолютные значения $\Delta_f H^\circ_4(298)$ как в соединениях фосфора, так и в соединениях мышьяка, уменьшаются при переходе от лития к цезию. Такое изменение энтальпий указанных процессов в ряду щелочных металлов можно объяснить следующим образом.

Поскольку участники реакций (4) — производные фосфора или мышьяка — отличаются только химической природой нитрата щелочного металла ($M^I NO_3$) и иона щелочного металла в растворе ($M^I F (p-p) \rightleftharpoons M^+ + F^-$), различие значений суммарной величины $\Delta_f H^\circ_4(298)$ в направлении $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ обусловлено различием энергии кристаллической решетки $M^I NO_3$ и различием энергии гидрата-

Таблица 10. Стандартные энтальпии реакций (4) и (5)^{87, 88, 94}

M^I	$-\Delta_f H^\circ_4(298)$, кДж		$-\Delta_f H^\circ_5(298)$, кДж	
	фосфаты	арсенаты	фосфаты	арсенаты
Li	107.4 ± 1.1	138.5 ± 1.2	82.2 ± 0.2	129.9 ± 0.8
Na	70.8 ± 0.8	125.3 ± 1.2	39.0 ± 0.9	116.4 ± 1.3
K	64.5 ± 1.9	112.1 ± 1.6	32.8 ± 0.1	99.2 ± 0.6
Rb	61.1 ± 0.8	112.5 ± 1.4	31.0 ± 1.2	95.4 ± 0.8
Cs	58.8 ± 2.4	107.0 ± 1.0	25.2 ± 1.0	89.5 ± 1.4

Таблица 11. Стандартные энтальпии образования реагентов, участвующих в процессе (6) при 298.15 К

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298)$ кДж·моль ⁻¹	Ссылки
KH ₂ PO ₄	1567.46 ± 2.32	83, 84, 98, 102
KH ₂ AsO ₄	1184.79 ± 1.89	83, 84, 99
UO ₃	1228.3 ± 3.0	83, 84, 100, 102
H ₂ O	285.83 ± 0.04	98
LiNO ₃	483.2 ± 0.5	84
NaNO ₃	468.2 ± 0.5	84
KNO ₃	494.6 ± 0.5	84
RbNO ₃	495.1 ± 0.5	84
CsNO ₃	505.7 ± 0.5	84

ции ионов M⁺ в растворе. Первое слагаемое всегда положительно (процесс эндотермический) и уменьшается при переходе от лития к цезию. Таким образом, эндотермичность этой стадии суммарного процесса (4) должна уменьшаться в направлении Li → Cs. Процесс гидратации ионов M⁺ в водном растворе, наоборот, экзотермический. При этом с увеличением ионного радиуса M⁺ энтальпия гидратации уменьшается (уменьшается экзотермичность в направлении Li → Cs). В этой связи экспериментальные данные позволяют сделать следующие заключения: суммарная величина $\Delta_f H^\circ(298)$ отрицательна, поскольку слагаемое, связанное с энтальпией гидратации ионов M⁺ в водном растворе, превышает энергию разрушения кристаллической решетки M⁺NO₃; уменьшение абсолютной величины энтальпии гидратации M⁺ при переходе от лития к цезию является определяющим фактором уменьшения экзотермичности суммарного процесса (4) в том же направлении.

Аналогично можно объяснить и изменение суммарной величины $\Delta_f H^\circ(298)$ процессов (5), которые различаются лишь химической природой M⁺P(As)UO₆ и иона M⁺ в водном растворе.

Теми же причинами можно объяснить и линейное изменение энтальпий реакций (4) и (5) с увеличением ионного радиуса (*r*) щелочного металла или с уменьшением энтальпии гидратации [$\Delta_h H^\circ(298, M^+, p-p)$] иона щелочного металла в водном растворе. Соответствующие зависимости имеют вид

$$\Delta_f H^\circ(298) = a + b(X),$$

где *X* — характеристика щелочного металла или его иона (ионный радиус, энтальпия гидратации). Значения *r* и $\Delta_h H^\circ$ для щелочных металлов приведены в табл. 13, а значения коэффициентов *a* и *b* — в табл. 14.

Таблица 12. Стандартные энтальпии образования соединений M⁺PUO₆ и M⁺AsUO₆ (см.^{87,88})

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298)$, кДж·моль ⁻¹	Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298)$, кДж·моль ⁻¹
HPUO ₆	2275 ± 7	HAsUO ₆	1868 ± 7
LiPUO ₆	2524 ± 8	LiAsUO ₆	2125 ± 8
NaPUO ₆	2515 ± 8	NaAsUO ₆	2110 ± 8
KPUO ₆	2539 ± 7	KAsUO ₆	2140 ± 8
RbPUO ₆	2541 ± 8	RbAsUO ₆	2145 ± 8
CsPUO ₆	2555 ± 10	CsAsUO ₆	2156 ± 9

Таблица 13. Характеристика *X* щелочного металла по данным работ^{84,101}

M ⁺	<i>r</i> , Å	$\Delta_h H^\circ(M^+)$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ(M^+)$, кДж·моль ⁻¹	<i>I</i> ₁ , эВ ^a
Li	0.60	534	—	—
Na	0.95	426	609.60	5.138
K	1.33	341	513.91	4.339
Rb	1.48	316	490.16	4.176
Cs	1.69	284	458.81	3.893

^a *I*₁ — первый потенциал ионизации.

Существенно меньшая экзотермичность реакций (4) и (5) с участием одного и того же щелочного металла в соединениях фосфора по сравнению с соединениями мышьяка может быть объяснена следующим образом.

Вследствие большей по сравнению с мышьяком координационной насыщенностью фосфора в кислородных соединениях эффективный заряд на атоме щелочного металла меньше, это в конечном итоге приводит к увеличению энергии связи К—О в KH₂PO₄ (реакция (4)) или связи M⁺—О в M⁺PUO₆ (реакция (5)) по сравнению с аналогичными соединениями мышьяка. В то же время больший эффективный заряд иона AsO₄³⁻ по сравнению с ионом PO₄³⁻ обуславливает большую энергию дегидратации иона AsO₄³⁻ в водном растворе. Учет этих двух факторов и позволяет понять большую экзотермичность реакций (4) и (5) с участием одного и того же щелочного металла в случае соединений мышьяка по сравнению с соединениями фосфора (см. табл. 10).

Большая прочность структуры M⁺PUO₆ по сравнению со структурой M⁺AsUO₆ проявляется в том, что абсолютные значения $\Delta_f H^\circ(298)$ соединений фосфора выше соответствующих значений соединений мышьяка. При этом для всех изученных щелочных металлов (M⁺ = Li, Na, K, Rb, Cs) разность $\Delta_f H^\circ(298, M^+AsUO_6) - \Delta_f H^\circ(298, M^+PUO_6) = (400 + 5)$ кДж·моль⁻¹ практически постоянна.

Абсолютные значения $\Delta_f H^\circ(298)$ в соединениях фосфора и мышьяка имеют четкую тенденцию к увеличению в направлении Na → K → Rb → Cs. Установлены линейные соотношения $\Delta_f H^\circ(298) = a + bX$, где *X* — характеристика щелочного металла. Соответствующие значения коэффициентов *a* и *b* приведены в табл. 15.

Аналогичные схемы были использованы для расчета стандартных энтальпий образования кристаллических соединений ряда M⁺P(As)UO₆·*n* H₂O (табл. 16).

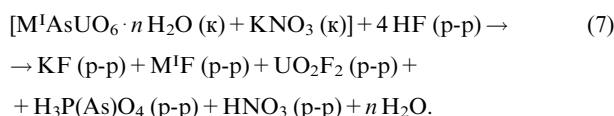
Таблица 14. Коэффициенты *a* и *b* в уравнениях типа $\Delta_f H^\circ(298) = a + bX$ для уравнений (4) и (5)¹⁰³

<i>X</i>	<i>a</i>		<i>b</i>	
	фосфаты	арсенаты	фосфаты	арсенаты
<i>Реакция (4)</i>				
<i>r</i> , Å	−122.8	−154.0	41.57	28.8
$\Delta_h H^\circ(298, M^+, p-p)$, кДж·моль ⁻¹	−0.90	−71.12	0.188	0.126
<i>Реакция (5)</i>				
<i>r</i> , Å	−99.31	−152.3	47.32	38.16
$\Delta_h H^\circ(298, M^+, p-p)$, кДж·моль ⁻¹	39.46	−43.53	0.214	0.165

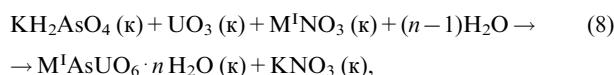
Таблица 15. Коэффициенты в уравнении типа $\Delta_f H^\circ(298) = a + bX$

X	a		b	
	фосфаты	арсенаты	фосфаты	арсенаты
$r, \text{\AA}$	–2466	–2053	52.605	–62.279
$\Delta_f H^\circ(298, \text{M}^+, \text{г}),$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	–2668	–2294	0.252	0.302
$I_1, \text{эВ}$	–2673	–2299	30.83	36.84

Например, в работе⁹¹ определяли энтальпии реакций эквимолекулярных смесей $\text{M}^1\text{AsUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и нитрата калия с водным раствором HF при 298.15 K и отношении 1 моль смеси : 260 моль HF : 800 моль H_2O .



Если вычесть уравнение (7) из уравнения (4), получим схему процесса



энтальпия которого $\Delta_f H^\circ_8(298) = \Delta_f H^\circ_4(298) - \Delta_f H^\circ_7(298)$. По величинам $\Delta_f H^\circ_8(298)$ и стандартным энтальпиям образования соответствующих реагентов (см. табл. 10) можно вычислить $\Delta_f H^\circ(298)$ изученных кристаллогидратов

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{AsUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \kappa) = \\ + \Delta_f H^\circ_8(298) + \Delta_f H^\circ(298, \text{KH}_2\text{AsO}_4, \kappa) + \\ + \Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_3, \kappa) + \Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{NO}_3, \kappa) + \\ (n-1)\Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_f H^\circ(298, \text{KNO}_3).$$

Анализ представленных в табл. 16 величин позволяет сделать следующие выводы: значения $\Delta_f H^\circ(298)$ производных фосфора по абсолютной величине, как и в случае безводных соединений, больше соответствующих значений производных мышьяка, при этом для всех изученных щелочных металлов разность $\Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{AsUO}_6, \kappa) - \Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{PUO}_6, \kappa)$ практически постоянна и равна $(393 \pm 3) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; в рядах производных фосфора и мышьяка абсолютная величина $\Delta_f H^\circ$ увеличивается в направлении $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$; при этом установлены линейные зависимости $\Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{P}(\text{As})\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = a + bX$ (табл. 17); в рядах соединений фосфора и мышьяка ($\text{M}^1 = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) разность $\Delta_f H^\circ(298)$ безводных соединений и их кристаллогидратов $[\Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{P}(\text{As})\text{UO}_6) - \Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{P}(\text{As})\text{UO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})]$ в расчете

Таблица 16. Стандартные энтальпии образования соединений $\text{M}^1\text{P}(\text{As})\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (см.^{90, 91})

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298),$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298),$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3473 ± 8	$\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3086 ± 7
$\text{LiPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3707 ± 9	$\text{LiAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3311 ± 8
$\text{NaPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3392 ± 9	$\text{NaAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2998 ± 8
$\text{KPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3413 ± 8	$\text{KAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3022 ± 8
$\text{RbPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3412 ± 9	$\text{RbAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3023 ± 7
$\text{CsPUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3423 ± 11	$\text{CsAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3030 ± 7

Таблица 17. Коэффициенты в уравнениях $\Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{P}(\text{As})\text{UO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \kappa) = a + bX$ ($\text{M}^1 = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

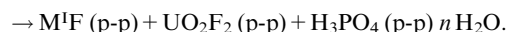
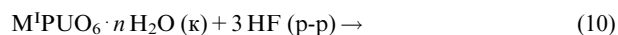
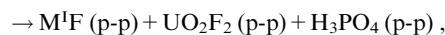
X	a		b	
	фосфаты	арсенаты	фосфаты	арсенаты
$r, \text{\AA}$	–3355	–2959	–40.441	–43.238
$\Delta_f H^\circ(298, \text{M}^+, \text{г}),$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	–3511	–3128	0.196	0.213
$I_1, \text{эВ}$	–3515	–3132	23.99	25.96

на 1 моль кристаллизационной воды практически постоянна и равна $(293 \pm 3) \text{ кДж} \cdot (\text{моль } \text{H}_2\text{O})^{-1}$; аналогичная разность в случае соединений водорода и лития также постоянна, однако превышает приведенную выше величину, т.е. $\Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{P}(\text{As})\text{UO}_6) - \Delta_f H^\circ(298, \text{M}^1\text{P}(\text{As})\text{UO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = (300 \pm 4) \text{ кДж} \cdot (\text{моль } \text{H}_2\text{O})^{-1}$, что еще раз подчеркивает более прочную связь кристаллизационной воды в производных водорода и лития по сравнению с другими элементами первой группы.

1. Энтальпии реакций дегидратации соединений $\text{M}^1\text{P}(\text{As})\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Рассмотрим на примере производных фосфора методы определения энтальпий реакций дегидратации изученных соединений.

Методом калориметрии определяли энтальпии реакций M^1PUO_6 или их кристаллогидратов с водным раствором фтористоводородной кислоты



Если из уравнения (10) вычесть уравнение (9), получим процесс дегидратации (см. уравнение (1)), энтальпия которого равна разности $\Delta_f H^\circ_{10}(298) - \Delta_f H^\circ_9(298)$ (табл. 18).

Поскольку все изученные кристаллогидраты различаются количеством кристаллизационной воды, в табл. 19 приведены энтальпии реакций дегидратации в расчете на 1 моль выделяющейся воды.

Обращает на себя внимание большая энергия связи кристаллизационной воды в структурах $\text{M}^1\text{AsUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в сравнении с $\text{M}^1\text{PUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при их аналогичном функциональном составе, полном структурном подобии, в том числе при одинаковом характере локализации молекул воды вокруг одновалентного элемента. Эти результаты полностью соответствуют данным термографических измерений температурных интервалов постадийного и полного удале-

Таблица 18. Стандартные энтальпии реакций (1), (7), (9), (10) ($\Delta_f H^\circ, \text{кДж}$)^{87, 90}

M^1	$-\Delta_f H^\circ_9(298)$	$-\Delta_f H^\circ_{10}(298)$	$-\Delta_f H^\circ_1(298)$	$-\Delta_f H^\circ_7(298)$
H	65.5 ± 1.0	9.63 ± 0.08	53.8 ± 1.1	–
Li	89.0 ± 0.3	49.3 ± 0.2	39.7 ± 0.5	86.9 ± 0.8
Na	77.9 ± 0.3	58.4 ± 0.6	19.5 ± 0.9	85.4 ± 1.4
K	59.7 ± 0.6	43.0 ± 0.1	16.7 ± 0.7	75.1 ± 1.2
Rb	57.8 ± 0.3	44.4 ± 0.3	13.4 ± 0.6	74.7 ± 0.5
Cs	55.8 ± 0.2	45.2 ± 0.2	10.6 ± 0.4	72.7 ± 0.5

Таблица 19. Энтальпии реакций дегидратации¹⁰³

(1/n)M ¹ P(As)UO ₆ · n H ₂ O (к) → (1/n)M ¹ P(As)UO ₆ (т) + H ₂ O (ж)			
Соединение	–Δ _r H°(298), кДж	Соединение	–Δ _r H°(298), кДж
HPUO ₆ · 4 H ₂ O	13.5	HAsUO ₆ · 4 H ₂ O	19.0
LiPUO ₆ · 4 H ₂ O	10.0	LiAsUO ₆ · 4 H ₂ O	11.0
NaPUO ₆ · 3 H ₂ O	6.5	NaAsUO ₆ · 3 H ₂ O	10.0
KPUO ₆ · 3 H ₂ O	5.5	KAsUO ₆ · 3 H ₂ O	8.0
RbPUO ₆ · 3 H ₂ O	4.5	RbAsUO ₆ · 3 H ₂ O	7.0
CsPUO ₆ · 3 H ₂ O	3.5	CsAsUO ₆ · 3 H ₂ O	5.5

ния воды в соединениях фосфора и мышьяка (см. гл. IV). Причина этих различий, заключающаяся в неординарных возможностях фосфора(V) и мышьяка(V), подробно обсуждена нами ранее.

Существенно большая энергия дегидратации водородных форм в сравнении с их солевыми аналогами подтверждает неравноценный характер воды в соединении HP(As)UO₆ · 4 H₂O, о чем свидетельствуют результаты ИК-спектроскопического исследования этих соединений (см. гл. III). Установлено также, что уменьшение энтальпии дегидратации кристаллогидратов M¹P(As)UO₆ · n H₂O в ряду соединений щелочных металлов адекватно уменьшению в этом ряду энтальпий дегидратации (в кДж) ионов соответствующих элементов в водном растворе:

$$\Delta_r H^\circ(298) = [-3.5 + 0.0245 \cdot \Delta_r H^\circ(298, M^+, p-p) \pm 0.2];$$

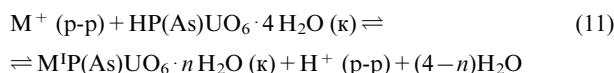
для арсенатов

$$\Delta_r H^\circ(298) = [-3.0 + 0.0305 \cdot \Delta_r H^\circ(298, M^+, p-p) \pm 0.2].$$

2. Энтальпии реакций ионного обмена

Процесс замещения протона в составе соединений HP(As)UO₆ · 4 H₂O на ионы щелочного металла положен в основу синтеза кристаллических соединений состава M¹P(As)UO₆ · n H₂O. В этой связи необходимо знание энергетических реакций ионного обмена.

Стандартные энтальпии реакций обмена



рассчитывали по стандартным энтальпиям образования кристаллогидратов (см. табл. 16) и литературным данным о стандартных энтальпиях образования ионов щелочных металлов в водном растворе.

Полученные значения приведены в табл. 20.

Приведенные стандартные энтальпии реакций ионного обмена положительны, т.е. указанные процессы протекают с поглощением энергии. При этом значения Δ_rH°(298) уменьшаются при переходе от Li к Cs в ряду щелочных металлов. Для установления причин подобной зависимости рассмотрим энергетическую реакцию ионного обмена более подробно.

Суммарная энтальпия реакций ионного обмена может быть представлена в виде следующих слагаемых:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_{M^+}^\circ + \Delta \bar{H}_{M^+}^\circ + \Delta H_{H^+}^\circ + \Delta \bar{H}_{H^+}^\circ + \Delta H_{O-H}^\circ + \Delta H_{O-M}^\circ + \Delta H_{реш}^\circ, \quad (12)$$

где ΔH_{M⁺}[°] — энтальпия гидратации иона M⁺ в кристаллической фазе M¹P(As)UO₆ · n H₂O; Δ $\bar{H}_{M^+}^\circ$ — энтальпия дегидратации иона M⁺ в растворе; ΔH_{H⁺}[°] — энтальпия гидратации протона в растворе; Δ $\bar{H}_{H^+}^\circ$ — энтальпия дегидратации про-

Таблица 20. Ионные радиусы, стандартные энтальпии образования ионов щелочных металлов и стандартные энтальпии реакции (11)⁹⁶

M ¹	R, Å	–Δ _r H°(M ⁺), кДж · моль ^{–1}	Δ _r H ₁₁ °(298), кДж	
			M ¹ PUO ₆ · n H ₂ O	M ¹ AsUO ₆ · n H ₂ O
Li ⁺	1.28	278.45 ± 0.21	44.5	54.5
Na ⁺	1.61	240.41 ± 0.13	35.5	42.5
K ⁺	2.01	252.25 ± 0.13	26.5	30.5
Rb ⁺	2.17	251.04 ± 0.13	26.0	28.5
Cs ⁺	2.42	255.56 ± 0.13	22.5	28.5

тона в кристаллической фазе HP(As)UO₆ · 4 H₂O; ΔH_{O-H}[°] — энтальпия разрыва связи O—H в кристаллической фазе HP(As)UO₆ · 4 H₂O; ΔH_{O-M}[°] — энтальпия образования связи O—M в кристаллической фазе M¹P(As)UO₆ · n H₂O; ΔH_{реш}[°] — изменение энтальпии в процессе разрушения кристаллической решетки HP(As)UO₆ · 4 H₂O и образования кристаллической решетки M¹P(As)UO₆ · n H₂O.

В процессе реакции ионного обмена дегидратация иона M⁺ происходит прежде, чем станет возможным переход последнего из раствора в структуру кристаллической фазы — HP(As)UO₆ · 4 H₂O. Такой процесс связан с затратой энергии, поэтому Δ $\bar{H}_{M^+}^\circ \gg 0$. При этом в ряду ионов щелочных металлов от лития до цезия энтальпия дегидратации уменьшается от 534 кДж · моль^{–1} для иона лития до 284 кДж · моль^{–1} для иона цезия.¹⁰¹ Часть этих затрат компенсируется энергией гидратации соответствующего иона M⁺ в кристаллической фазе M¹P(As)UO₆ · n H₂O (n = 4 в случае M¹ = Li и n = 3 в случае всех других щелочных металлов). На стадии перехода протона из кристаллической фазы HP(As)UO₆ · 4 H₂O в раствор происходит его гидратация и значительное выделение энергии в количестве ΔH_{H⁺}[°] = –1090 кДж · моль^{–1} (см.⁸⁴). Таким образом, с точки зрения процессов гидратации-дегидратации ионов реакция (11) должна быть существенно экзотермической. Однако наряду с рассмотренными энергетическими процессами должны быть приняты во внимание и другие слагаемые уравнения (12).

Как показано выше, четыре молекулы воды в HP(As)UO₆ · 4 H₂O не эквивалентны. Две из них образуют ион гидроксония H₃O₂⁺, а две другие сохраняют молекулярную индивидуальность. Если удаление молекулярной воды из HP(As)UO₆ · 4 H₂O связано с энергетическими затратами на уровне энергии водородных связей, то распад гидроксония на 2 H₂O и H⁺ сопряжен со значительным эндотермическим эффектом, т.е. Δ $\bar{H}_{H^+}^\circ > 0$. Значительные энергетические затраты необходимы также для разрыва связи P(As)O—H в кристаллах HP(As)UO₆ · 4 H₂O. Так, средняя энергия диссоциации связи O—H составляет 463 кДж · моль^{–1}. И наконец, необходимы энергетические затраты на увеличение межслоевого расстояния при переходе от кристаллических фаз состава HP(As)UO₆ · 4 H₂O к кристаллическим фазам M¹P(As)UO₆ · n H₂O. Например, это расстояние увеличивается от 17.440 Å в фазе HPUO₆ · 4 H₂O до 18.242 Å в фазе LiPUO₆ · 4 H₂O. Для соединений мышьяка аналогичные расстояния равны 17.594 и 17.808 Å (см. табл. 4). Кроме того, необходимо учитывать дополнительные энергетические затраты вследствие структурной перестройки, обусловленные понижением числа молекул воды от четырех до трех в формульной единице M¹P(As)UO₆ · n H₂O при переходе от соединений лития к соединениям натрия, калия, рубидия и цезия, т.е. ΔH_{реш}[°] > 0.

Таким образом, преобладание энергетических затрат над экзотермическими эффектами, обусловленными процессами гидратации ионов (ΔH_{H⁺}[°] < 0, ΔH_{M⁺}[°] < 0) и образованием

новых связей $P(As)O-M$ в кристаллической фазе (ΔH°_{O-M}), является причиной эндотермичности реакций (11) ионного обмена. При этом величины $\Delta_r H^\circ(298)$ линейно уменьшаются с увеличением радиуса щелочного металла (R) в водном растворе (см. табл. 20):

для реакций с участием $HPUO_6 \cdot 4 H_2O$

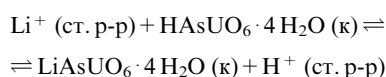
$$\Delta_r H^\circ(298) = (67.5 - 19.35 R) \pm 1.5, \text{ кДж};$$

для реакции с участием $HAsUO_6 \cdot 4 H_2O$

$$\Delta_r H^\circ(298) = (82.5 - 24.12 R) \pm 3.0, \text{ кДж}.$$

Наблюдаемая большая эндотермичность реакций (11) ионного обмена с участием мышьяковоурановой кислоты по сравнению с аналогичными процессами с участием фосфорурановой кислоты связана с большей энергией дегидратации $HAsUO_6 \cdot 4 H_2O$ по сравнению с $HPUO_6 \cdot 4 H_2O$ и менее плотной упаковкой кристаллической решетки последнего соединения.

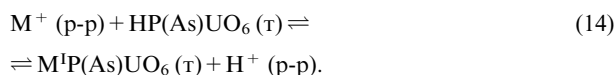
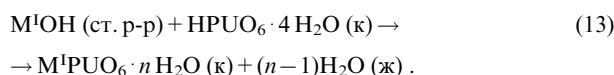
Значительная эндотермичность реакций обмена водорода на ионы щелочных металлов в кристаллических соединениях $HP(As)UO_6 \cdot 4 H_2O$ показывает, что для смещения равновесия в сторону образования продуктов обмена необходимо, чтобы энтропийное слагаемое $T\Delta_r S^\circ$ в уравнении для стандартной функции Гиббса $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ было положительным и превышало величину энтальпийного слагаемого. Однако оценка $\Delta_r G^\circ(298)$ реакций (8) показывает, что величина энтальпии ионного обмена вносит основной вклад в функцию Гиббса данного процесса. Например, для реакции



величина $\Delta_r G^\circ$ равна

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(298) &= \Delta_r G^\circ(298, LiAsUO_6 \cdot 4 H_2O, \kappa) + \\ &+ \Delta_r G^\circ(298, H^+, \text{ст. р-р}) - \Delta_r G^\circ(298, HAsUO_6 \cdot 4 H_2O, \kappa) - \\ &- \Delta_r G^\circ(298, Li^+, \text{ст. р-р}). \end{aligned}$$

Если возьмем данные, приведенные в табл. 18, и величину $\Delta_r G^\circ(298, Li^+, \text{ст. р-р}) = (-292.29 \pm 0.46) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁸⁴), то получим $\Delta_r G^\circ(298) = 21 \text{ кДж}$. Следовательно, константа равновесия процесса, связанная с величиной $\Delta_r G^\circ$ уравнением $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$, оказывается равной $K_p(298) = 2 \cdot 10^{-4}$. Смещение равновесия реакций (11) в сторону образования продуктов обмена возможно либо за счет повышения температуры, либо за счет использования реакций, протекающих с выделением энергии. В табл. 21 представлены результаты расчета стандартных энтальпий реакций взаимодействия $HP(As)UO_6 \cdot 4 H_2O$ с водными растворами гидроксидов щелочных металлов, а также энтальпии реакций ионного обмена с участием безводных кислот.¹⁰³



Реакции взаимодействия $HP(As)UO_6 \cdot 4 H_2O$ с растворами гидроксидов щелочных металлов экзотермические, что в конечном итоге обеспечивает возможность количественного получения кристаллических соединений состава $M^1P(As)UO_6 \cdot n H_2O$.

Эти результаты подтверждают правомерность использования реакций ионного обмена для синтеза соединений ряда $M^1P(As)UO_6 \cdot n H_2O$.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что дегидратация соединений $M^1P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ приводит к разупорядочению их структуры вследствие разрушения координационного окружения иона одновалентного эле-

Таблица 21. Стандартные энтальпии реакций (13) и (14)

M^1	$-\Delta_r H^\circ_{13}(298), \text{ кДж}$		$\Delta_r H^\circ_{14}(298), \text{ кДж}$	
	$HPUO_6 \cdot 4 H_2O$	$HAsUO_6 \cdot 4 H_2O$	$HPUO_6$	$HAsUO_6$
Li^+	11.5	2.5	29.5	21.5
Na^+	20.5	13.5	0.5	-1.5
K^+	29.0	25.5	-12.0	-19.5
Rb^+	29.5	27.0	-15.0	-26.0
Cs^+	33.5	27.5	-22.0	-30.0

мента. Это обстоятельство было использовано нами для оценки роли структурных факторов с точки зрения их вклада в энергетику реакций ионного обмена.

Исключение из энергетики реакций ионного обмена вкладов типа $\Delta H^\circ_{\text{реш}}$ (см. уравнение (12)) приводит к уменьшению общих энергетических затрат рассматриваемых процессов, и в случае соединений натрия, калия, рубидия и цезия реакции обмена протекают уже с выделением энергии.

VII. Заключение

Исследование кристаллических соединений $HPUO_6 \cdot 4 H_2O, HAsUO_6 \cdot 4 H_2O$ и их производных со щелочными металлами методом рентгенографии показало, что все соединения имеют на рентгенограммах аналогичный набор близких по положению и относительной интенсивности максимумов отражения. По результатам аналитического индирования рентгенограмм порошков соединения структурно подобны и имеют близкие параметры тетрагональных элементарных ячеек, практически совпадающие с результатами прямых структурных исследований на монокристаллах $HPUO_6 \cdot 4 H_2O, HAsUO_6 \cdot 4 H_2O, LiAsUO_6 \cdot 4 H_2O, KPUO_6 \cdot 3 H_2O$ и $KAsUO_6 \cdot 3 H_2O$.

ИК-Спектры всех соединений в каждом из рядов фосфатов и арсенатов урановых производных аналогичны по числу полос поглощения, их положению и относительной интенсивности, что подтверждает не только структурное подобие исследованных соединений, но и указывает на их одинаковый функциональный состав и аналогичный характер искажения в них основных координационных полиэдров: фосфора (тетраэдр), мышьяка (тетраэдр) и урана(VI) (октаэдр).

Более тонкий анализ ИК-спектров, особенно в области деформационных колебаний так называемой кристаллизационной воды, указывает на ее неодинаковую природу в исследованных соединениях. В соединениях $HP(As)UO_6 \cdot 4 H_2O$ и $LiP(As)UO_6 \cdot 4 H_2O$ часть воды находится в форме комплексных ионов гидроксония $H_3O_2^+$ и лиония $(H_2OLiOH_2)^+$, а другая часть в молекулярном виде. В соединениях других щелочных металлов вся вода молекулярно однородна. Неодинаковая природа воды в производных водорода и лития, с одной стороны, и натрия, калия, рубидия и цезия, с другой, не вносит принципиальных различий в строение основных координационных полиэдров фосфора, мышьяка и урана и в структуру соединений в целом.

Результаты термографического исследования соединений $M^1P(As)UO_6 \cdot n H_2O$ методом дериватографии в сочетании с рентгенофазовым анализом промежуточных и конечных продуктов дегидратации и термораспада показали, что $HAsUO_6 \cdot 4 H_2O$ имеет более высокие температурные интервалы дегидратации (363–513 К) в сравнении с $HPUO_6 \cdot 4 H_2O$ (353–448 К), что обусловлено избыточным силовым полем мышьяка в координационно ненасыщенном полиэдре AsO_4 . Напротив, более высокие температуры конденсации фосфатных групп в $HPUO_6$ с образованием пиродифосфатов (833–1133 К) являются следствием координационной насыщенности фосфора в тетраэдре PO_4 , определяющей большую

устойчивость последнего (аналогичная конденсация арсенатных групп протекает в интервале 773–1013 К). Фосфорно-урановые и мышьяковоурановые производные щелочных металлов после постадийного удаления воды превращаются в соединения $M^I P(As)UO_6$. При этом исключение молекул воды из координационного окружения катиона щелочного металла приводит к аморфизации, т.е. нарушению дальнего порядка и, как следствие, к разупорядочению кристаллических решеток исследованных соединений.

Для арсенатов урановых производных щелочных металлов также характерны более высокие температурные интервалы дегидратации в сравнении с фосфатами, что является следствием более прочной связи воды в составе $M^I AsUO_6 \cdot nH_2O$. В обоих рядах соединений наблюдается понижение температурных интервалов дегидратации при переходе от соединений лития к соединениям цезия. Этот эффект полностью соответствует уменьшению энтальпий дегидратации ионов щелочных металлов с увеличением их размеров и указывает на включение молекул воды в координационное окружение одновалентного элемента.

По калориметрическим данным определены стандартные энтальпии образования при 298.15 К соединений $M^I P(As)UO_6$ и их кристаллогидратов. Установлены количественные закономерности изменения $\Delta_f H^\circ(298)$ соединений от физических характеристик ионов щелочных металлов (ионный радиус, энтальпия образования иона в газовой фазе, потенциал ионизации). Полученные результаты сопоставлены со структурными особенностями тех же соединений. В частности, структурная аналогия изученных соединений проявляется и в том, что стандартные энтальпии образования производных фосфора и мышьяка подчиняются принципу подобия, предложенному М.Х.Карапетьяном,

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298, M^I PUO_6) &= \\ &= [-463.5 + 0.97 \Delta_f H^\circ(298, M^I AsUO_6)] \pm 2, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(298, M^I PUO_6 \cdot nH_2O) &= [-351.5 + \\ &+ 1.01 \Delta_f H^\circ(298, M^I AsUO_6 \cdot nH_2O)] \pm 3, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

В рядах фосфатов и арсенатов для $M^I = Na, K, Rb, Cs$ разность $\Delta_f H^\circ(298)$ безводных соединений и их кристаллогидратов в расчете на 1 моль кристаллизационной воды практически постоянна и равна (293 ± 3) кДж. Аналогичная разность в случае водородных и литиевых форм также постоянна, однако превышает приведенную выше величину и составляет 300 ± 4 кДж, что еще раз подчеркивает более прочную связь кристаллизационной воды в производных водорода и лития по сравнению с производными других элементов. Об этом же свидетельствуют и данные по энтальпиям реакций дегидратации изученных кристаллогидратов.

Исследование энергетики процессов ионного обмена показало, что все они эндотермичны. Это обусловлено преобладанием энергетических затрат, связанных с изменением структуры при переходе от соединений $HP(As)UO_6 \cdot 4H_2O$ к соединениям $M^I P(As)UO_6 \cdot nH_2O$, по сравнению с общим экзотермическим эффектом сопутствующего процесса дегидратации-гидратации ионов щелочных металлов и протона в водной фазе. При этом величины энтальпий реакций ионного обмена уменьшаются в ряду производных щелочных металлов от лития к цезию как на $HPUO_6 \cdot 4H_2O$, так и на $HAsUO_6 \cdot 4H_2O$. Полученные результаты открывают перспективы практического использования реакций ионного обмена в целях выделения соединений, а также в целях предотвращения попадания экологически опасных (в том числе радиоактивных) элементов в среду обитания человека.

Литература

- В.Н.Сережкин. Дисс. д-ра хим. наук, СО РАН. Ин-т неорган. химии СО РАН, Новосибирск. 1985

- Г.А.Сидоренко. Кристаллохимия минералов урана. Атомиздат, Москва, 1978
- И.А.Муравьева, О.Г.Немкова, Ю.В.Орлова. В кн. *Исследования в области химии урана*. (Под ред. В.И.Спицина). Изд-во МГУ, Москва, 1961. С.248
- И.А.Муравьева, О.Г.Немкова, Р.П.Черкасова, А.С.Орлова. В кн. *Исследования в области химии урана*. (Под ред. В.И.Спицина). Изд-во МГУ, Москва, 1961. С.240
- Н. Linde. ThD, Berlin Univ., Berlin. 1898
- Е. Rimbach. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **37**, 461 (1904)
- Е.В.Конченко, К.В.Скворцова. *Докл. АН СССР*, **114**, 634 (1957)
- З.Д.Некрасова. В кн. *Вопросы геологии урана*. Атомиздат, Москва, 1957. С.67
- О.В.Щипанова, Л.Н.Белова, П.В.Прибытков, А.П.Катаргина. *Докл. АН СССР*, **197**, 178 (1971)
- M.J.Gallagher, D.Atkin. *Bull. Geol. Surv. Gr. Br.*, (25), 49 (1966)
- M.Mrose. *Am. Mineral.*, **35**, 525 (1950)
- M.Ross. *Am. Mineral.*, **48**, 1012 (1963)
- M.Ross, H.Evans. *Am. Mineral.*, **49**, 1578 (1964)
- V.Ross. *Am. Min.*, **40**, 917 (1955)
- Ф.Г.Жаровский. *Тр. комиссии по анал. химии АН СССР*, **3**, 101 (1951)
- И.Г.Жильцова, Л.И.Полупанова, Е.М.Шмариович, С.А.Перлина. *Литология и полез. ископаемые*, (6), 71 (1985)
- И.Г.Жильцова, Л.И.Полупанова, Е.М.Шмариович, С.А.Перлина. *Литология и полез. ископаемые*, (3), 44 (1987)
- Л.С.Иткина, И.С.Рассонская, Н.М.Чаплыгина. *Журн. неорг. химии*, **3**, 1675 (1958)
- А.Е.Клыгин, Д.М.Завражнова, Н.А.Никольская. *Журн. анал. химии*, **16**, 297 (1961)
- А.И.Москвин, А.М.Шелякина, П.С.Перминов. *Журн. неорг. химии*, **12**, 3319 (1967)
- И.А.Муравьева, К.Б.Заборенко, О.Г.Немкова, Хан Де Пин. *Радиохимия*, **6**, 124 (1964)
- В.Г.Чухланцев, С.И.Степанов. *Журн. неорг. химии*, **1**, 478 (1956)
- В.Г.Чухланцев, А.К.Шарова. *Журн. неорг. химии*, **1**, 36 (1956)
- V.Pekarek, M.Benesova. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1743 (1964)
- V.Pekarek, V.Vesely. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1151 (1965)
- M.G.Shilton, A.T.Howe. *Mater. Res. Bull.*, **12**, 701 (1977)
- V.Vesely, V.Pekarek, M.Abbrent. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1159 (1965)
- Л.В.Кобец, Т.А.Колевич, Д.С.Умрейко. *Координац. химия*, **4**, 1856 (1978)
- P.Childs, A.Howe, M.Shilton. *J. Power. Sources.*, **3**, 105 (1978)
- B.Morosin. *Acta Crystallogr.*, **34**, 3732 (1978)
- A.T.Howe, M.G.Shilton. *J. Solid. State Chem.*, **31**, 393 (1980)
- С.Б.Ауксялис, Г.Э.Бояре, К.С.Питре, А.Р.Лусис, Р.А.Вайткус, А.С.Орлюкас, Р.А.Мизерис. *Литов. физ. сб.*, **28**, 757 (1988)
- Л.В.Кобец, В.А.Филимонов. Изв. АН СССР. *Неорг. материалы*, **24**, 1327 (1988)
- R.Baggio, M.A.R.de Bengacar, H.L.de Dussel, P.K.de Petrazzo, L.Schmirgeld. In *V-th European Meeting on Ferroelectrics*. V.4. Belmadena, Malaga, 1983. P.777
- M.Gasperin. *J. Solid State Chem.*, **67**, 219 (1987)
- A.T.Howe, M.G.Shilton. *J. Solid State Chem.*, **28**, 345 (1979)
- K.D.Kreuer, W.Weppner, A.Rabenau. *Solid State Ion.*, **3–4**, 353 (1981)
- S.B.Lyon, D.J.Fray. In *Solid State Ionics-83. 4-th International Conference, Grenoble*, 1983. P.1295
- C.M.Mari, D.Narducci. *Chim. Ind.*, **68**, 70 (1986)
- Пат. 4306774 США; *Rocwell Intl. Corp.*, 58995 (1979)
- J.Schoonman, D.R.Franceschetti, J.W.Hanneken. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 701 (1982)
- F.Skou, I.Cr.Krogh Andersen, K.E.Simonsen, E.Krogh Andersen. In *Solid State Ionics-83. 4th International Conference, Grenoble*, 1983. P.1041
- M.V.Susic, D.M.Minic. *Solid State Ion.*, **6**, 327 (1982)
- T.Takahashi, S.Tanase, O.Yamamoto. *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 415 (1980)
- P.K.Dorhout, G.L.Rosenthal, A.B.Ellis. *Inorg. Chem.*, **27**, 1159 (1988)

46. Н.Г.Черноруков, Н.П.Егоров, Е.В.Сулейманов. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2995 (1989)
47. Н.Г.Черноруков, Н.П.Егоров, Е.В.Сулейманов. *Радиохимия*, **4**, 3 (1991)
48. Н.Г.Черноруков, Н.П.Егоров, Е.В.Сулейманов. *Журн. неорг. химии*, **38**, 197 (1993)
49. M.Gasperin. *C. R. Acad. Sci.*, **303**, 1791 (1986)
50. M.Gasperin. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **43**, 404 (1987)
51. F.Weigel, G.Hoffman. *J. Less-Common Met.*, **44**, 99 (1976)
52. P.K.Dorhout, D.H.Sabel, A.B.Ellis. *J. Less-Common Met.*, **156**, 439 (1989)
53. L. Rosenthal Guy, B.Ellis Arthur. *J. Less-Common Met.*, **139**, 299 (1988)
54. R.S.W.Braithwaite, J.R.Night. *Mineral. Mag.*, **54**, 129 (1990)
55. R.Dieckmann Gunnar, B.Ellis Arthur, E.E.Hellstrom. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2331 (1990)
56. Y.Marzoni Fecia di Cossato, P.Orlandi. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, **42**, 263 (1987)
57. Vochten Renaud. *Am. Mineral.*, **75**, 221 (1990)
58. Л.В.Володько, А.И.Комяк, Д.С.Умрейко. *Ураниловые соединения*. Изд-во БГУ, Минск, 1981
59. Л.В.Кобец, Д.С.Умрейко. *Успехи химии*, **52**, 897 (1983)
60. L.Bernard, A.N.Fitch, A.T.Howe, A.F.Wright, B.E.F. Fender. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **9**, 784 (1981)
61. A.N.Fitch, M.Cole. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 407 (1991)
62. A.N.Fitch, B.E.F.Fender, A.F.Wright. *Acta Crystallogr., Ser. B, Struct. Crystallogr.*, **38**, 1108 (1982)
63. M.Pham-thi, Ph.Colomban. *Solid State Ion.*, **17**, 295 (1985)
64. M.Pham-thi, Ph.Colomban. *J. Less-Common Met.*, **108**, 189 (1985)
65. M.Pham-thi, Ph.Colomban, A.Novak. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 493 (1985)
66. M.Pham-thi, Ph.Colomban, A.Novak. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 565 (1985)
67. E.Schulte. *Neues J. Mineral*, **8**, 242 (1965)
68. А.Уэлс. *Структурная неорганическая химия*. Мир, Москва, 1987, 1988.
69. K.V.Narasimham. *Ind. J. Phys.*, **34**, 321 (1960)
70. М.В.Никанович, Г.Г.Новицкий, Л.В.Кобец, Т.А.Колевич, В.В.Сикорский, Д.С.Умрейко. *Координац. химия*, **2**, 253 (1976)
71. Н.Г.Черноруков, Н.В.Карякин, Е.В.Сулейманов, Г.Н.Черноруков. *Радиохимия*, **36**, 209 (1994)
72. Н.Г.Черноруков, Н.В.Карякин, Е.В.Сулейманов, Г.Н.Черноруков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 23 (1994)
73. Н.Г.Черноруков, Н.В.Карякин, Г.Н.Черноруков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1781 (1994)
74. Г.В.Юхневич. *Инфракрасная спектроскопия воды*. Наука, Москва, 1973
75. В.И.Карпов, Ц.Л.Амбарцумян. *Журн. неорг. химии*, **7**, 1838 (1962)
76. A.Weiss, K.Hartl, U.Hoffman. *Z. Naturforsch. B, Chem Sci.*, **12**, 669 (1957)
77. M.Jansen. *Angew. Chem.*, **89**, 326 (1977)
78. Л.В.Кобец, Т.А.Колевич, Д.С.Умрейко. *Журн. неорг. химии*, **23**, 909 (1978)
79. Л.В.Кобец, Т.А.Колевич, Д.С.Умрейко, В.Н.Яглов. *Журн. неорг. химии*, **22**, 45 (1977)
80. И.Б.Рабинович. *Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей*. Наука, Москва, 1968
81. Л.В.Кобец, Т.А.Колевич, Л.П.Савченко, Д.С.Умрейко. *Координац. химия*, **1**, 499 (1975)
82. E.Thilo. *Rev. Chim. Mineral.*, **5**, 179 (1968)
83. Г.Б.Наумов, Б.Н.Рыженко, И.Л.Ходаковский. *Справочник термодинамических величин*. Атомиздат, Москва, 1971
84. *Термические константы веществ. Вып. 10. Ч. I–II*. (Под ред. В.П.Глушко). Наука, Москва, 1981
85. D.Langmuir. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 547 (1978)
86. R.J.Lemire, P.R.Tremane. *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 361 (1980)
87. Н.В.Карякин, Г.Н.Черноруков. *Журн. общей химии*, **63**, 1515 (1993)
88. Н.В.Карякин, Г.Н.Черноруков. *Журн. общей химии*, **64**, 558 (1994)
89. Н.В.Карякин, Г.Н.Черноруков. *Журн. общей химии*, **64**, 1082 (1994)
90. Н.В.Карякин, Г.Н.Черноруков. *Журн. общей химии*, **64**, 1079 (1994)
91. Н.В.Карякин, Г.Н.Черноруков. *Журн. общей химии*, **64**, 1077 (1994)
92. Н.В.Карякин, Г.Н.Черноруков. В кн. *Тез. докл. Первой Российской конф. по радиохимии*. Дубна, 1994. С.50
93. Н.Г.Черноруков, Е.В.Сулейманов, Н.В.Карякин, Г.Н.Черноруков. В кн. *XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Обнинский симп. «Радиоэкологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства»*. Т.2. Российский научный центр, Физико-энергетический ин-т, Обнинск, 1993. С.87
94. N.V.Karyakin, N.G.Chernorukov, G.N.Chernorukov. In *6-th European symposium on thermal analysis and calorimetry*. Grado, Italy, 1994. P.161
95. N.V.Karyakin, N.G.Chernorukov, Ye.V.Suleimanov, G.N.Chernorukov. In *Czechoslovak-French-Polish Conference on Calorimetry and Experimental Thermodynamics; Application to Contemporary Problems*. Prague, 1993. P.161
96. N.V.Karyakin, N.G.Chernorukov, Ye.V.Suleimanov, G.N.Chernorukov. In *Annual meeting on nuclear technology'94*. Liederhalle, Stuttgart, 1994. P.301
97. П.Н.Николаев, И.Б.Рабинович. *Тр. по химии и химической технологии*, (2), 242 (1961)
98. CODATA Key Values. *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 4 (1971)
99. В.А.Рябин, М.А.Остроумов, Т.Ф.Свит. *Термодинамические свойства веществ*. Химия, Ленинград, 1977
100. М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц. *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ*. Химия, Москва, 1968
101. Л.Полинг. *Общая химия*. МИР, Москва, 1974
102. В.Н.Яглов. Дисс. д-ра хим. наук. Ивановский химико-технол. ин-т, Иваново, 1980
103. Г.Н.Черноруков. Дисс. канд-та хим. наук. Нижегородский гос. тех. ун-т, Нижний Новгород, 1995

THE PHYSICAL CHEMISTRY OF THE COMPOUNDS OF FORMULA $M^I\text{P(As)UO}_6$ ($M^I = \text{H, Li, Na, K, Rb, Cs}$) AND THEIR CRYSTALLINE HYDRATES**N.G.Chernorukov, N.V.Karyakin***N.I.Lobachevskii Nizhegorodskii State University**23, Prosp. Gagarina, 603600 Nizhnii Novgorod, Fax +7(831-2)35-6480*

The structural aspects of compounds $M^I\text{P(As)UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M^I = \text{H, Li, Na, K, Rb, Cs}$; $n = 4$ for $M^I = \text{H, Li}$ and $n = 3$ for $M^I = \text{Na, K, Rb, Cs}$) have been examined; the analysis of the roentgenographic, thermographic and IR-spectroscopic investigations of the listed compounds is carried out. The experimental values of standard enthalpies of formation ($\Delta_f H^\circ$) of $M^I\text{P(As)UO}_6$ compounds and their crystalhydrates are discussed. Regularities of the $\Delta_f H^\circ$ -values changes as a function of the structural characteristics of compounds and the first group elements physical properties in the rows of phosphorus and arsenic derivatives are presented. The enthalpies of dehydration and ion-exchange reactions with participation of the studied compounds are given.

Bibliography — 103 references.

Received 18th April 1995