Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

# КОМШИНА МАРИНА ЕВГЕНЬЕВНА

# СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТОВ И НИТРАТОВ ТОРИЯ С ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Князев А.В.

Нижний Новгород

Содержание

Введение. Актуальность исследования. Цель работы, научная	
новизна полученных результатов, практическая ценность	
выполненной работы, перспективы дальнейшей разработки темы,	
апробация работы, публикации, объем и структура диссертации,	
благодарности	4
Глава І. Общие сведения о комплексных соединениях тория,	
образующихся в системах $M^k_{\ 2/k}O$ – ThO <sub>2</sub> – SiO <sub>2</sub> и $M^k_{\ 2/k}O$ – N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –	
ThO <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O (литературный обзор)	10
I.1. Соединения в системе $M^{k}_{2/k}O - ThO_{2} - SiO_{2}$	10
I.1.1. Синтез	10
I.1.2. Структура и физико-химические свойства	13
I.2. Соединения в системе $M_{2/k}^{k}O - N_2O_5 - ThO_2 - H_2O_5$	20
I.2.1. Синтез	20
I.2.2. Кристаллическая структура	21
I.2.3. Физико-химические свойства	27
Глава II. Объекты, реактивы, синтез и экспериментальные методы	
исследования (экспериментальная часть)	29
II.1. Объекты исследования	29
II.2. Используемые реактивы	29
II.3. Методы синтеза	30
II.3.1.Твердофазный метод	30
II.3.2. Гидротермальный метод	30
II.3.3. Метод кристаллизации из раствора	31
II.4. Методы исследования	32
II.4.1. Рентгенофлуоресцентный анализ	32
II.4.2. Рентгенография	33
II.4.2.1. Рентгеноструктурный анализ	34
II.4.2.2. Метод порошковой рентгенографии	35

II.4.2.3. Терморентгенография	37
II.4.3. Инфракрасная спектроскопия	38
II.4.4. Термический анализ	39
II.4.5. Адиабатическая вакуумная калориметрия	39
Глава III. Синтез, особенности строения и физико-химические	
свойства силикатов и нитратов тория с щелочными и	
щелочноземельными элементами (экспериментальные результаты	
и их обсуждение)	41
III.1. Силикаты тория, образующиеся в системе $M^{k}_{2/k}O - ThO_{2} - SiO_{2}$	
(M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr)	41
III.1.1. Синтез	41
III.1.2. Изучение кристаллической структуры	41
III.1.3. Исследование методом ИК спектроскопии	51
III.1.4. Тепловое расширениие и фазовые переходы	54
III.1.5. Термическая устойчивость	68
III.1.6. Термодинамические свойства	70
III.2. Результаты исследования нитратных комплексов тория	82
III.2.1. Синтез	82
III.2.2. Изучение кристаллической структуры	82
III.2.3. ИК спектроскопические исследования	112
III.2.4. Термические исследования	114
Заключение	118
Выводы	126
Список литературы	128

#### Введение

#### Актуальность темы

Соединения тория получили широкое распространение в различных сферах жизнедеятельности человека. Они используются В качестве минерального сырья, катализаторов в неорганическом и органическом синтезе, упрочнитель высокопрочных композициях, как В В качестве антиотражательного материала в многослойных оптических покрытиях, для производства огнеупорной керамики. Но в настоящее время наибольший интерес торий представляет для использования в области ядерной энергетики. Содержание тория-232 в земной коре в 4 раза превышает содержание урана-238, и в процессе его нейтронной активации

$$Th^{232} + n^1_0 \rightarrow Th^{233} \xrightarrow{\beta^-} Pa^{239} \xrightarrow{\beta^-} U^{233}$$
  
22.1мин 27дней

образуется уран-233, который по ядерно-физическим характеристикам весьма близок урану-235 и плутонию-239 и может быть использован в качестве альтернативного делящегося материала в ядерных реакторах. Ядерный топливный цикл на основе тория имеет преимущества перед применяемыми в данный момент урановым и уран-плутониевым, обращение к нему стимулируется множеством факторов.

Использование тория в ядерной энергетике может быть начато уже некоторого конструкций сегодня при условии изменения ядерноэнергетических систем, однако из существующих проблем для внедрения ториевого топливного цикла и коммерческого производства электроэнергии наиболее существенной является отсутствие инфраструктуры, связанной с выработкой топлива, а также отработанной технологии утилизации отходов ядерного цикла. Таким образом, одними из важнейших задач, решение которых необходимо для внедрения топливного цикла на основе тория, в настоящий момент являются повышение эффективности добычи тория из минерального сырья и утилизации радиоактивных отходов.

Одними из распространенных форм нахождения тория в природе являются соединения с элементами IV и V групп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева (фосфаты, силикаты, карбонаты и др.), при переработке которых на промежуточных стадиях происходит образование различных торийсодержащих нитратов, так как азотная кислота является наиболее эффективным реагентом для экстракции данного радиоактивного элемента. Однако, несмотря на то, что изучению Th-содержащих соединений посвящено множество публикаций, в литературе практически полностью отсутствует информация о таком классе соединений, как пентанитраты тория, а также о физико-химических свойствах ториевых силикатов.

В связи с вышеизложенным, разработка методик синтеза силикатов и нитратов тория с щелочными и щелочноземельными элементами, получение новых фаз в этих системах, комплексное исследование их физико-химических и термодинамических свойств, несомненно, является важной и актуальной задачей.

# Цель работы

Целью диссертационной работы является синтез и комплексное физикохимическое исследование силикатов и нитратов тория, в том числе новых, с щелочными и щелочноземельными элементами.

Для достижения этой цели на разных этапах выполнения работы были поставлены и решены следующие задачи:

1. разработка новых и оптимизация известных методик синтеза силикатов и нитратов тория с щелочными и щелочноземельными элементами;

2. изучение кристаллической структуры соединений методами рентгеноструктурного и полнопрофильного рентгенофазового анализа;

3. выявление особенностей фазообразования в ряду пентанитратов тория, установление влияния природы атомов на структуру;

4. изучение особенностей функционального состава методом ИК спектроскопии;

5. исследование термической устойчивости, процессов термораспада и фазовых переходов методами дифференциальной сканирующей калориметрии, дифференциального термического анализа и терморентгенографии;

6. изучение особенностей теплового расширения торийсодержащих силикатов;

7. установление взаимосвязей между физико-химическими свойствами изучаемых соединений и их кристаллической структурой;

8. изучение зависимости изобарной теплоемкости от температуры, определение термодинамических функций исследуемых соединений.

## Научная новизна работы

1. Впервые получены и описаны 7 силикатов тория состава Ca<sub>2</sub>Th(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), CaSrTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), LiNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), Na<sub>2</sub>CaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), CsNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) и 6 пентанитратов тория — NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O (n = 5 и 9), NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O,  $\beta$ -NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O.

2. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) впервые расшифрованы кристаллические структуры всех полученных пентанитратов тория, определены их кристаллографические характеристики.

3. Методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (метод Ритвельда) впервые уточнены кристаллические структуры двух силикатов тория RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) и  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ , определены их кристаллографические характеристики.

4. Впервые изучены термическая устойчивость и процессы термораспада всех полученных соединений.

5. Методом терморентгенографии впервые изучены зависимости параметров элементарных ячеек от температуры, рассчитаны коэффициенты теплового расширения для 10 силикатов тория. Проведен анализ влияния особенностей структуры на характер теплового расширения, изучен фазовый переход в ортосиликате тория.

6. Впервые записаны ИК спектры полученных силикатов и нитратов тория, произведено отнесение полос.

7. Впервые была измерена изобарная теплоемкость методом вакуумной адиабатической калориметрии и рассчитаны стандартные термодинамические функции для KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>). Проведено сравнение с представителем класса двойных фосфатов тория KTh<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

#### Теоретическая и практическая ценность выполненной работы

Проведено комплексное физико-химическое исследование силикатов и тория, представляющих практическую пентанитратов значимость ДЛЯ внедрения ториевого топливного цикла в атомную энергетику. Изучено их кристаллическое строение, термическая стабильность И процессы, протекающие при нагревании, а также термодинамические характеристики, что имеет существенное значение для разработок матриц для иммобилизации структурных радиоактивных торийсодержащих отходов на базе типов Указанные силикатов. данные, помимо вышесказанного, важны ДЛЯ оптимизации технологии извлечения тория из природных руд, так как изученные силикатные соединения являются минеральными И минералоподобными. В свою очередь, в процессе азотнокислой переработки руд происходит образование нитратов тория. Кроме того, исследование физикохимических свойств объектов геохимии важно для определения путей и механизмов миграции радиоизотопов в биосфере.

Получены новые химические соединения, расширяющие известные соединений тория. Приведенные диссертации границы рядов В рентгенографическим, экспериментальные по структурным, данные спектроскопическим термическим характеристикам И силикатов И пентанитратов тория могут быть включены в соответствующие базы данных, учебные пособия неорганической справочные издания И ПО химии, кристаллохимии, химической термодинамике и спектроскопии.

### На защиту выносятся

1. Разработанные методики синтеза соединений, в том числе новых, имеющих состав α-ThSiO<sub>4</sub>, β-ThSiO<sub>4</sub>, Ca<sub>6</sub>Th<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, а также принадлежащих к рядам M<sub>2-k</sub>M<sup>k</sup>CaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) (M - □, Li, Na, K, Rb, Cs; M' – Na, Ca, k = 1, 2), и M<sup>I</sup>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>I</sup> – NH<sub>4</sub>, Na, K; 5 ≤ n ≤ 9).

2. Результаты изучения кристаллической структуры соединений методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, также методом ИК спектроскопии.

3. Результаты исследования силикатов тория методом терморентгенографии, анализ зависимости теплового расширения от особенностей кристаллического строения.

4. Полученные данные о термической устойчивости, процессов, происходящих при нагревании, методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии.

5. Результаты определения стандартных термодинамических функций методом вакуумной адиабатической калориметрии.

# Апробация работы

Материалы диссертации обсуждались докладывались И на международных (12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (Belgrade, Serbia, 2014), Physics Days 2015 2015). XX International Conference (Finland, Helsinki. on Chemical Thermodynamics in Russia (Nizhni Novgorod, 2015), XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC-2016) (St. Petersburg, 2016), 3th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (Belgrade, Serbia, 2016)), всероссийских (VII Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012» (Димитровград, 2012), VII Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск, 2015), XIX и ХХ Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2016 и 2017)), а также различных региональных конференциях.

## Публикации

По теме диссертации опубликованы 8 статей в журналах «Inorganic Chemistry», «Polyhedron», «Journal of Solid State Chemistry», «The Journal of Chemical Thermodynamics», «Thermochimica Acta», «Журнал неорганической химии», «Радиохимия», 1 монография в издательстве Nova Science Publishers, Inc., New York, USA, а также тезисы 14 докладов на всероссийских и международных конференциях.

#### Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 126 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 49 рисунков и 23 таблицы.

#### Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю проф. А.В. Князеву, проф. Н.Г. Чернорукову, проф. Н.Н. Смирновой, к.х.н. Е.Н. Буланову, к.х.н. М.И. Лелету, группе РДИ Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, к.ф.-м.н. Н.В. Сомову, а также аспирантам кафедры химии твердого тела химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена в сотрудничестве с Технологическим университетом Наньянг (Сингапур), Институтом металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН и при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грант НК-540П, при поддержке грантов РФФИ «Мой первый грант» № 14-03-31234 мол\_а, тема «Синтез, термодинамическое и структурное исследование новых соединений со структурой апатита и твердых растворов на их основе», а также грант РФФИ № 13-03-00152, тема «Термодинамические исследования соединений для иммобилизации радиоактивных отходов».

# Глава І. Общие сведения о комплексных соединениях тория,

образующихся в системах  $M^{k}_{2/k}O - ThO_{2} - SiO_{2}$  и  $M^{k}_{2/k}O - N_{2}O_{5} - ThO_{2} - SiO_{2}$ 

# H<sub>2</sub>O (литературный обзор)

I.1. Соединения в системе  $M_{2/k}^kO - ThO_2 - SiO_2$ 

# І.1.1. Синтез

В настоящее время известно более 40 силикатов тория, среди которых есть минералы, их аналоги, а также новые соединения, полученные в лабораторных условиях. В табл. I.1 представлены минералы, содержащие в своем составе торий и кремний [1], при этом торий может изоморфно замещать некоторые атомы в структуре.

Название минерала Химическая формула			
Араповит	(U,Th)(Ca,Na) <sub>2</sub> (K <sub>1-x</sub> )Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> , x~0.5	7.07	
Бритолит-(Се)	(Ce,Ca,Th,La,Nd) <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ,PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F)	18.25	
Цервандонит-(Се)	(Ce,Nd,La,Th)(Fe <sup>+3</sup> ,Fe <sup>+2</sup> ,Ti <sup>+4</sup> ,Al) <sub>3</sub> SiAs(Si,As)O <sub>13</sub>	3.66	
Чералит-(Се)	(Ce,Ca,Th)(P,Si)O <sub>4</sub>	29.02	
Чевкинит	(Ce,La,Ca,Th) <sub>4</sub> (Fe <sup>+2</sup> ,Mg) <sub>2</sub> (Ti,Fe <sup>+3</sup> ) <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>22</sub>	1.93	
Киприанит	$Ca_4[(Th,U,Ln]_2(Al,\Box)_2[Si_4B_4O_{22}](OH,F)_2$	14.26	
Кутиньонит	$Th_xBa_{1\text{-}2x}(H_2O)_y(UO_2)_2Si_5O_{13}\cdot H_2O$	3.29	
Диссакисит-(La)	(Ca,Fe,Th)(REE,Ca)(Al,Cr,Ti) <sub>2</sub> (Mg,Fe,Al)Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH,F) REE: La,Ce	3.98	
Эканит	$Ca_2 Th Si_8 O_{20}$	27.08	
Эйлеттерсит	(Th,Pb) <sub>(1-x)</sub> Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ,SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	19.29	
Хуттонит	$\mathrm{ThSiO}_4$	71.59	
Илимауссит-(Се)	$(Ba,Na)_{10}K_3Na_{4.5}(Ce,Th)_5(Nb,Ti)_6[Si_{12}O_{36}][Si_9O_{18}(O,OH)_{24}]O_6$	1.04	
Иракит-(Се)	K(La,Ce,Th) <sub>2</sub> (Ca,Na) <sub>4</sub> (Si,Al) <sub>16</sub> O <sub>40</sub>	9.94	
Карнасуртит-(Се)	(Ce,La,Th)(Ti,Nb)(Al,Fe <sup>+3</sup> )(Si,P) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6.18	
Монацит-(Nd)	(Nd,Ce,La,Th)(P,Si)O <sub>4</sub>	4.82	
Моттанаит-(Се)	Ca <sub>4</sub> (Ce,Th,Ca) <sub>2</sub> AlBe <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> B <sub>4</sub> O <sub>22</sub> ]O <sub>2</sub>	2.30	

Таблица І.1. Минералы, содержащие торий и кремний

Таблица І.1. продолжение

Название минерала	Химическая формула			
Оканоганит-(Ү)	$(Na,Ca)_3(Y,Ce,Th)_{12}Si_6B_2O_{27}F_{14}$	1.66		
Орточевкинит	(Ce,La,Ca,Na,Th) <sub>4</sub> (Fe <sup>+2</sup> ,Mg) <sub>2</sub> (Ti,Fe <sup>+3</sup> ) <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>22</sub>	7.93		
Перриерит	$(Ce, Th, La, Ca)_4(Fe^{+2}, Mg)_2(Ti, Fe^{+3})_3Si_4O_{22}$	0.97		
Поляковит-(Се)	$(Ce, La, Th, Nd, Pr, Ca)_4(Mg, Fe^{2+})(Cr, Fe^{3+})_2(Ti, Nb)_2Si_4O_{22}$	1.85		
Саряркит-(Ү)	$Ca(Y,Th)Al_5(SiO_4)_2(PO_4,SO_4)_2(OH)_7 \cdot 6H_2O$	7.53		
Стисиит	K <sub>1-x</sub> (Ca,Na) <sub>2</sub> ThSi <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (x=0.2 to 0.4)	25.29		
Стинструпин-(Се)	$Na_{14}Ce_6Mn^{+2}Mn^{+3}Fe_2^{+2}(Zr,Th)(Si_6O_{18})_2(PO_4)_7 \cdot 3H_2O$	1.85		
Торит	ThSiO <sub>4</sub>	71.59		
Торнасит	$Na_{12}Th_3(Si_8O_{19})_4 \cdot 18H_2O$	20.41		
Торогуммит	Th(SiO <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> (OH) <sub>4x</sub>	72.13		
Торостинструпин	$(Ca,Th,Mn)_3Si_4O_{11}F \cdot 6H_2O$	29.29		
Торутит	(Th,U,Ca)Ti <sub>2</sub> (O,OH) <sub>6</sub>	23.75		
Тритомит-(Се)	(Ce,La,Ca,Y,Th) <sub>5</sub> (Si,B) <sub>3</sub> (O,OH,F) <sub>13</sub>	4.42		
Тулиокит	BaNa <sub>6</sub> Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	23.79		
Туркестанит	$Th(Ca,Na)_2(K_{1\text{-}x},\Box_x)Si_8O_{20}\cdot nH_2O$	21.11		
Умбозерит	Na <sub>3</sub> Sr <sub>4</sub> ThSi <sub>8</sub> (O,OH) <sub>24</sub>	18.33		
Виканит-(Се)	$(Ca, Ce, La, Th)_{15}As^{+5}(As^{+3}_{0.5}, Na_{0.5})Fe^{+3}Si_{6}BO_{40}F_{7}$	9.08		
Уттриалит-(Ү)	$(Y,Th)_2Si_2O_7$	27.79		

Силикаты тория могут быть получены различными способами, среди которых растворный, твердофазный и гидротермальный методы. Причем для большей части данных веществ характерны достаточно высокие температуры синтеза.

Соединение ThSiO<sub>4</sub> имеет две модификации. Низкотемпературная модификация силиката тория  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub> является минералом торитом, который может быть получен в микрокристаллической форме путем нагревания спрессованных порошков SiO<sub>2</sub> и ThO<sub>2</sub> в молярном соотношении 1:1 до

температуры около 1000 °C [2], а так же путем нагревания соосажденных гелей ThO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> с небольшим количеством NaCl на воздухе при 1000 и 1200 °C [3]. Для получения торита в форме микроскопических кристаллов в воду с соосажденными ThO<sub>2</sub> добавляли небольшое количество ThF<sub>4</sub> и нагревали в стальном реакторе при температурах от 240-1000 °C [4]. Торит (пр.гр. P4/amd), относящийся к структурному типу циркона, при 1225 °С переходит в высокотемпературную модификацию β-ThSiO<sub>4</sub> (хуттонит, пр.гр.  $P2_{1}/c$ , структурный тип монацита). [5-6]. Хуттонит впервые был синтезирован в 1952 году путем нагревания торита или смеси ThO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> на воздухе от 900-1000 °C и выше. В 1956 году хуттонит был получен при более высоких температурах спеканием ThO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> при 1500 °C [7]. Кроме того, хуттонит может быть получен гидротермально из  $ThO_2$  и  $SiO_2$  в воде или в слабощелочных водных растворах при 700 °C и 1000 бар, а также нагреванием чистых гелей в воде при 300 °С и 77 бар [8].

Ториевый силикат, имеющий состав ThSi<sub>10</sub>O<sub>22</sub>, был получен химической реакцией 5% водного раствора Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и жидкого натриевого стекла Na<sub>2</sub>O(SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> в форме мелкодисперсного порошка. Химический состав и электронная структура продукта химической реакции подтверждены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [9].

Соединение  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ , относящееся к структурному типу апатита, было получено в 1978 году при температуре 1400 °C из ThO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> [10] и является единственным представителем данного структурного типа, который содержит торий.

Современные исследования в области торийсодержащих силикатов показали, что с помощью гидротермального синтеза возможно получить новые типы структур  $Cs_2ThSi_6O_{15}$ ,  $Rb_4Th_2Si_{12}O_{30}$  и  $K_2ThSi_4O_{10}F_2$ , а также два новых аналога минерала вадеита  $Cs_2ThSi_3O_9$  и  $Rb_2ThSi_3O_9$ , которые являются первыми представителями соединений в этой группе минералов, содержащих в своем составе актиноиды. Данные составы кристаллизуются в результате

взаимодействия ThO<sub>2</sub> и кремнезема с фторидами или гидроксидами щелочных металлов в гидротермальных условиях при 575 °C в течение 7 дней [11].

Наибольшее разнообразие минералов, содержащих в своем составе торий и кремний, имеют общую формулу MM'CaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) [12-15]. Около 50 лет назад был открыт первый представитель данного ряда – минерал эканит Ca<sub>2</sub>Th(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), у которого в позиции M' расположены атомы кальция. В минералах стисиит и туркестанит в качестве M находятся атомы натрия и калия, причем для стисиита характерно большее содержание щелочных металлов [13]. Кроме того, возможно замещение тория лантаноидами, в частности лантаном и церием, приводящее к формированию минерала иракита [13]. Единственным полисиликатом, в составе которого кремния в 10 раз больше, чем тория, является торнасит состава Na<sub>12</sub>Th<sub>3</sub>(Si<sub>8</sub>O<sub>19</sub>)<sub>4</sub>·18H<sub>2</sub>O [16]. Данные исследования проводились на образцах природного происхождения. Единственный синтетический аналог минерала стисиита имеет состав (Ca<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>NaThSi<sub>8</sub>O<sub>20</sub> и был получен по твердофазной реакции между ThO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> при 800 °C. Одним из продуктов реакции является хуттонит [17].

#### I.2.2. Структура и физико-химические свойства

Низкотемпературная модификация ортосиликата тория со структурой минерала торита  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub> (пр. гр. *I*4<sub>1</sub>/*amd*) имеет каркасное строение, основу которого составляют координационные полиэдры тория в виде двойных бисфеноидов с координационным числом 8 (КЧ = 8), связанных по общему ребру, и изолированных друг от друга тетраэдров SiO<sub>4</sub> (рис. I.1.a).

Для высокотемпературной модификации ортосиликата тория  $\beta$ -ThSiO<sub>4</sub> (пр.гр.  $P2_1/n$ ) также характерно каркасное строение (рис. I.1.б). Атомы тория образуют координационный полиэдр в виде искаженной трехшапочной тригональной призмы (КЧ = 9). Полиэдры связаны между собой по рёбрам, а также по рёбрам и вершинам с тетраэдрами SiO<sub>4</sub>, которые изолированы друг от друга [5].



**Рис. І.1.** Фрагмент структуры ThSiO<sub>4</sub>: *a* - минерал торит α-ThSiO<sub>4</sub>, *б* - минерал хуттонит β-ThSiO<sub>4</sub>. Желтым обозначены полиэдры атома Th, красным – тетраэдры SiO<sub>4</sub>

Несмотря на то, что кристаллографические характеристики ортосиликата тория достаточно хорошо изучены [18-21], данных по их термодинамике и 2005 стабильности было очень мало [22-24]. В году коллектив Калифорнийского университета в Дейвисе определил энтальпию образования торита и хуттонита И энтальпию фазового перехода между ЭТИМИ полиморфами, используя высокотемпературную калориметрию дроп-И калориметрию. Стандартные энтальпии образования торита и хуттонита составляют соответственно -2117.6 ± 4.2 кДж/моль и -2110.9 ± 4.7 кДж/моль. Торит и хуттонит при стандартных условиях метастабильны относительно SiO<sub>2</sub> (кварц) и ThO<sub>2</sub> (торианит), но стабилизируются при высокой температуре предположительно за счет энтропийного вклада. На основании измерений энтальпия фазового перехода торит-хуттонит составляет 6.7 ± 2.5 кДж/моль,  $dP/dT = -1.21 \pm 0.45 \text{ M}\Pi a/\text{K}$  [25].

Туркестанит KNaCaThSi<sub>8</sub>O<sub>20</sub> (пр.гр. *P4/mcc*) имеет квазислоистую структуру (рис. I.2.a). Слои построены из архимедовых антипризм ThO<sub>8</sub> и искаженных архимедовых антипризм Ca(Na)O<sub>8</sub>, соединённых между собой по общему ребру. Между слоями расположены группировки Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>, представляющие собой восемь тетраэдров SiO<sub>4</sub>, связанных по вершинам, при

этом подрешетка атомов кремния представляет собой куб, а атомы калия формируют координационный полиэдр в виде искаженного кубооктаэдра [14].



**Рис. I.2.** Фрагменты структуры: a – минерал туркестанит KNaCaThSi<sub>8</sub>O<sub>20</sub>,  $\delta$  - минерал эканит Ca<sub>2</sub>ThSi<sub>8</sub>O<sub>20</sub>. Желтым обозначены архимедовы антипризмы ThO<sub>8</sub>, синим : a - полиэдры Ca(Na)O<sub>8</sub>,  $\delta$  – полиэдры CaO<sub>8</sub>, красным – тетраэдры SiO<sub>4</sub>, темные сферы – атомы K



**Рис. І.3.** Фрагмент структуры минерала торнасита  $Na_{12}Th_3(Si_8O_{19})_4 \cdot 18H_2O$ . Желтым обозначены архимедовы антипризмы  $ThO_8$ , синим – полиэдры атомов Na, красным – тетраэдры SiO<sub>4</sub>, темные сферы – внешнесферные молекулы воды

В эканите состава  $Ca_2ThSi_8O_{20}$  (пр.гр. *I*422) слои построены так же, как в туркестаните, однако, между слоями отсутствуют низкозарядные катионы, и полисиликатная группировка представляет собой не куб, а зигзагообразную ленту (рис. I.2.6).

Торнасит (пр.гр.  $R\bar{3}c$ ) имеет островную структуру, построенную из "стрежней", образованных тетраэдрами SiO<sub>4</sub> и полиэдрами атомов натрия (рис. I.3). Стержни связаны между собой архимедовыми антипризмами ThO<sub>8</sub> [16].

соединений  $Cs_2ThSi_6O_{15}$ , Кристаллическое строение  $Rb_4Th_2Si_{12}O_{30}$ ,  $K_2$ ThSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>ThSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> и Rb<sub>2</sub>ThSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> очень подробно изучено М. Мэнном, К. МакАлленом и Дж. Колисом [11]. Как  $Cs_2ThSi_6O_{15}$ , так и  $Rb_4Th_2Si_{12}O_{30}$ , основаны на силикатных слоях, но их структуры весьма сильно отличаются, поэтому формулу последнего записывают в удвоенном виде как Rb<sub>4</sub>Th<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub> (а не  $Rb_2ThSi_6O_{15}$ ), исходя из его более сложного строения. Структура  $Rb_4Th_2Si_{12}O_{30}$  (пр. гр.  $P\overline{1}$ ) основана на силикатном слое из восьми-, шести-, пяти-И четырехчленных силикатных колец. содержащих 12 кристаллографически различных атомов кремния, и октаэдров  $ThO_6$  (КЧ = 6). Соединение  $Cs_2ThSi_6O_{15}$  кристаллизуется в пространственной группе  $Cmc2_1$  и отличается тем. что силикатный слой содержит восьми-, шести-И четырехчленные силикатные кольца, в которых всего 6 уникальных атомов кремния, что вдвое меньше, чем в соединении с катионами рубидия (рис. І.4).



**Рис. I.4.** Фрагменты структуры:  $a - \text{Rb}_4\text{Th}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ ,  $\delta - \text{Cs}_2\text{ThSi}_6\text{O}_{15}$ . Желтым обозначены октаэдры ThO<sub>6</sub>, красным – тетраэдры SiO<sub>4</sub>, темные сферы – атомы щелочных металлов

Два новых аналога минерала вадеита,  $Cs_2ThSi_3O_9$  и  $Rb_2ThSi_3O_9$  (пр.гр.  $P6_3/m$ ), состоят из изолированных циклосиликатных групп  $Si_3O_9$ , которые связывают октаэдры  $ThO_6$  (КЧ = 6) с образованием трехмерного силикатного

каркаса (рис. I.5). В пустотах каркаса располагаются катионы щелочных металлов. Торий и кислород образуют почти идеальный октаэдр и, несмотря на присутствие большого катиона Th<sup>4+</sup>, силикатная группа существенно не меняется по сравнению с соединениями структурного типа вадеита, содержащими другие четырехвалентные металлы меньшего радиуса.

Структура  $K_2$ ThSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> $F_2$  (пр.гр. *Pnma*) построена из силикатных «колонн», состоящих ИЗ восьми-, шестии четырехчленных силикатных колец. «Колонны» соединены цепочками из многогранников ThO<sub>4</sub>F<sub>4</sub> (КЧ = 8) с образованием каналов, содержащих катионы калия, в дополнение к тем атомам калия, которые находятся внутри трубчатых силикатных образований. В связи с наличием разупорядоченных атомов в кристалле невозможно корректно  $K_2$ ThSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub> отобразить строение соединения С помощью метода координационных полиэдров.



**Рис. І.5.** Фрагмент структуры  $M_2^I$ ThSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>,  $M^I$  – Cs, Rb. Желтым обозначены октаэдры ThO<sub>6</sub>, красным – тетраэдры SiO<sub>4</sub>, темные сферы – атомы щелочных металлов

Кристаллическая структура соединения  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$  не была изучена, структурный тип апатита определен по порошкограмме.

В табл. І.2 приведены найденные в различных источниках кристаллографические характеристики торийсодержащих силикатов.

Соединение	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	α, °	β, °	γ, °	Ссылка
$\alpha$ -ThSiO <sub>4</sub>	$I4_1/amd$	7.1328(2)	7.1328(2)	6.3188(2)	90	90	90	[6]
β-ThSiO <sub>4</sub>	$P2_1/n$	6.784(2)	6.974(3)	6.500(3)	90	104.92(3)	90	[6]
Cs <sub>2</sub> ThSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>	7.474(1)	7.474(1)	10.674(2)	90	90	120	[10]
Rb <sub>2</sub> ThSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>	7.307(1)	7.307(1)	10.604(2)	90	90	120	[10]
$K_2$ ThSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	Pnma	11.794(2)	8.576(2)	22.099(4)	90	90	90	[10]
$Rb_4Th_2Si_{12}O_{30}$	$P\overline{1}$	7.329(2)	12.235(2)	17.510(4)	98.97(3)	90.97(3)	106.44(3)	[10]
Cs <sub>2</sub> ThSi <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	$Cmc2_1$	7.281(2)	16.420(3)	13.591(3)	90	90	90	[10]
Ca <sub>2</sub> ThSi <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	<i>I</i> 422	7.483(3)	7.483(3)	14.893(6)	90	90	90	[14]
KNaCaThSi <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	P4/mcc	7.58(1)	7.58(1)	14.77(2)	90	90	90	[13]
Na <sub>2</sub> CaThSi <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	P4/mcc	7.497(2)	7.497(2)	14.886(4)	90	90	90	[16]
$Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>	9.495(2)	9.495(2)	6.980(2)	90	90	120	[9]
Na <sub>12</sub> Th <sub>3</sub> (Si <sub>8</sub> O <sub>19</sub> ) <sub>4</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$R\overline{3}c$	29.124(1)	29.124(1)	17.260(1)	90	90	90	[15]

Таблица І.2. Кристаллографические характеристики соединений торийсодержащих силикатов

Для изучения структуры торийсодержащих соединений применяли метод ИК спектроскопии [17, 26-28], который позволяет изучать функциональный состав и его особенности. На спектрах в диапазоне  $1200 - 400 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения, соответствующие тетраэдрам SiO<sub>4</sub>, мостиковым группировкам Si-O-Si. Особенно наглядными являются спектры соединений Cs<sub>2</sub>ThSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, Rb<sub>4</sub>Th<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub> и K<sub>2</sub>ThSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub> [11]. В связи с тем, что все вышеуказанные соединения содержат силикатные кольца той или иной формы, была проанализированы особенности колебаний Si-O-Si в пределах данных колец (в литературе встречается название «кольцевые колебания»).

Максимально симметричные кольца имеют четко определенные частоты колебаний: в случаях трех-, четырех- и шестичленных колец полосы поглощения находятся в диапазонах 700 - 760 см<sup>-1</sup>, 650 - 690 см<sup>-1</sup> и 615 - 630см<sup>-1</sup>, соответственно. Деформированные кольца, как правило, демонстрируют более слабые полосы поглощения с большим числом полос низкой интенсивности, что затрудняет их идентификацию. Rb<sub>4</sub>Th<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub> является единственным силикатом тория, содержащим пятичленные кольца и на его ИК спектре наблюдаются дополнительные полосы 662 и 637 см<sup>-1</sup>, которые являются промежуточными по отношению к четырех- и шестичленным кольцевым колебаниям в этих структурах. Две различные полосы в этой области объясняется наличием двух типов пятичленных колец В кристаллической структуре. Дополнительные полосы поглощения в диапазоне от 580 до 605 см<sup>-1</sup>, наблюдаемые в Cs<sub>2</sub>ThSi<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, Rb<sub>4</sub>Th<sub>2</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub> и K<sub>2</sub>ThSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>, относятся к восьмичленным кольцам.

Таким образом, в силикатах торий имеет координационные числа 6, 8 и 9. В структурах полисиликатов торий имеет координацию октаэдра И архимедовой антипризмы, a силикатные группировки формируют зигзагообразные слои или стрежни, образованные из колец, которые содержат от четырех до восьми звеньев SiO<sub>4</sub>. Каждый тип колец может быть идентифицирован методом ИК спектроскопии.

# I.2. Соединения в системе $M^{k}_{2/k}O - N_2O_5 - ThO_2 - H_2O$

#### **I.2.1.** Синтез

Все нитраты тория имеют высокую растворимость в воде и, возможно, именно по этой причине затруднено формирование устойчивых форм нитратоторатов в природных условиях. Синтез данного класса соединений осуществляют растворными методами и, в большинстве случаев, при нормальных условиях.

Нитрат тория  $Th(NO_3)_4$  в форме бесцветных кристаллов получают растворением оксида или гидроксида тория в азотной кислоте, а также методом вакуумной откачки из соединения  $Th(NO_3)_4 \cdot 2N_2O_5$ . Причем при испарении раствора нитрата тория над  $H_2SO_4$  образуются гидратированные кристаллы.

Если кристаллизация осуществляется ИЗ водных растворов при концентрации HNO<sub>3</sub> меньше 1%, то образуются непрозрачные кристаллы. Их состав по данным химического анализа соответствует гексагидрату нитрата тория Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O [34-35], однако имеется отклонение по материальному балансу ОТ 100%, что свидетельствует 0 включениях частично гидролизованного нитрата тория (табл. І.З).

**Таблица І.3.** Зависимость между концентрацией азотной кислоты и количеством молекул воды, вошедшим в структуру нитрата тория

Концентрация HNO <sub>3</sub> , %	Формула	Ссылка
<1	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	[6-7]
1-54	$Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$	[1]
54-75	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[1]
>75	$Th(NO_3)_4 \cdot 2N_2O_5$	[1-5]

Имеются сообщения о соединении H<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O, синтезированном из раствора азотной кислоты с высокой концентрацией [36], а также о

существовании додекагидрата (12H<sub>2</sub>O), но подтверждение этих данных получено не было [34, 37].

Двойные соли  $M^{I}$ Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> (где  $M^{I} = NH_{4}$ , K, Na) выделяются в виде кристаллогидратов, причем аммониевая соль может образовывать два кристаллогидрата [38], но в случае соединений натрия и калия причины различия в степени гидратации пока не установлены [38-40]. Получить данные соединения по методикам, описанным в указанных работах, не удалось. Кроме того, из-за несовершенства методов анализа, возможны неточности в определении химического состава. В литературе не было каких-либо упоминаний о существовании пентанитратоторатов и их кристаллической структуры до 2010 года, когда Дж. Сигмон и П. Бернс опубликовали работу по изучению KTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O [41]. Данное соединение было получено в форме монокристаллов путем добавления КОН в кипящий раствор нитрата тория.

Нитрат тория образует двойные соли с нитратами почти всех однозарядных катионов, за исключением лития, натрия, таллия и серебра [43]. Соединения  $M_2^I Th(NO_3)_6$  (где  $M^I = NH_4$ , K, Rb, Cs) не существуют в форме кристаллогидратов и аналогичны соответствующим соединениям церия [38]. С двухвалентными элементами торий образует двойные нитраты состава  $M^{II}Th(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$  ( $M^{II} - Mg$ , Mn, Co, Ni, Zn) [38].

Синтез двойных нитратов тория осуществляют выпариванием водного раствора нитрата тория и нитрата соответствующего металла или аммония, взятых в стехиометрическом соотношении.

Есть сообщения о существовании кислого нитрата  $K_3H_3Th(NO_3)_{10}$ ·H<sub>2</sub>O [38-39], который при нагревании теряет кислоту и воду, превращаясь в  $K_3Th(NO_3)_7$ .

# I.2.2. Кристаллическая структура

Тетрагидрат нитрата тория Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O кристаллизуется в моноклинной сингонии [32]. Он имеет островную структуру, построенную из двенадцативершинников – полиэдров атома тория (рис. I.6), в состав которых

входят четыре атома кислорода молекул воды и восемь атомов кислорода нитратных групп, бидентантно координированных на атом тория.

Кристаллы пентагидрата  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  [55] имеют орторомбическую сингонию, и их структура аналогична структуре тетрагидрата. Отличие между ними заключается в том, что во внешнюю координационную сферу атома тория входит на одну молекулу воды больше.



**Рис. І.6.** Фрагмент структуры Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. Желтым обозначены полиэдры атома тория, красным – треугольные группы NO<sub>3</sub>

Кристаллическая структура соединения  $Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_8$  [41, 57] была установлена методом рентгеноструктурного анализа, который показал, что она относится к моноклинной сингонии. Атом тория образует координационный полиэдр (KY = 10), четыре атома кислорода его окружения принадлежат бидентантно координированным нитратным группам, остальные шесть – группам ОН<sup>-</sup> и молекулам воды. Кроме того, получены радиальные кривые распределения электронной плотности методом рентгеновской дифракции гидролизованного водного раствора [58], подтверждающие образование данного состава.

В соединении  $KTh(NO_3)_5 \cdot 2H_2O$  (пр.гр.  $P2_1/c$ ) атом тория формирует полиэдр в виде икосаэдра (КЧ = 12), содержащий двенадцать атомов кислорода: пять бидентатно координированных нитратных групп и двух молекул

воды [41]. Пентанитратоторат калия изоструктурен с несколькими пентанитратами, содержащих редкоземельные элементы La, Ce, Pr и Nd, но они отличаются тем, что содержат трехвалентные металлы [42]. Соединение KTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O представляет собой первый изученный нитратоторат, в котором на атом тория координированы пять нитратных групп.

Гексанитратотораты с общей формулой  $M_2$ Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (где M = NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs) имеют схожее кристаллическое строение с гексанитратоторатом аммония, который является первым представителем данного ряда и был изучен в 1992 году (рис. І.7) [40]. Согласно кристаллографическим данным, основой данных соединений структуры является анионный комплекс состава  $[Th(NO_3)_6]^{2-}$ , который представляет собой икосаэдр (КЧ = 12). Он построен из двенадцати атомов кислорода треугольных нитратных групп, бидентантно координированных на атом Th. Комплексы связаны между собой катионами аммония или щелочных металлов, формирующих одношапочные октаэдры, которые по общему ребру образуют димеры состава M<sup>I</sup><sub>2</sub>O<sub>12</sub>. В свою очередь комплексы [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> связаны посредством катионы И водородных взаимодействий. В литературе встречается информация о существовании соединения  $(C_{12}H_{28}N)_2Th(NO_3)_6$ [41]. В связи с этим можно сделать предположение, что полости в структуре данных гексанитратоторатов способны вмещать катионы достаточно крупного размера.

Соединения группы  $M^{II}Th(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$  ( $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ ) изоструктурны и относятся к моноклинной сингонии (пр.гр. P2<sub>1</sub>/c) [61, 64]. Основу структуры составляют гексанитратные комплексы Th, которые аналогичны ториевым комплексам в гексанитратоторатах однозарядных катионов металлов и аммония (рис. І.8). Катионы двухвалентных металлов формируют полиэдр в виде октаэдра, образованного из кислородов шести Оставшиеся молекул воды. две молекулы воды входят BO вторую координационную сферу катиона М<sup>II</sup>.

Двойные нитраты с общей формулой М<sup>I</sup><sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> способны образовываться только с достаточно крупными М<sup>I</sup> (r(M<sup>I</sup>)≥1.46 Å) [64].

Получение соединений данного состава с малыми атомами лития и натрия не представляется возможным вследствие маловероятного образования связей М<sup>I</sup>-О для Li и Na в интервале 2.93-3.19 Å при КЧ = 7.



**Рис. І.7.** Фрагмент структуры (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Желтым обозначены икосаэдры ThO<sub>12</sub>, красным – треугольные группы NO<sub>3</sub>, темные сферы – катионы аммония



**Рис. І.8.** Кристаллическая структура MgTh(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O. Желтым обозначены икосаэдры ThO<sub>12</sub>, красным – треугольные группы NO<sub>3</sub>, зеленым – октаэдры MgO<sub>6</sub>, синие сферы – молекулы воды

Для ряда соединений  $M^{II}Th(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$  кристаллохимические границы образования находятся в интервале  $0.69 \le r(M^{II}) \le 0.83$  Å [66]. В случае более крупных атомов образуется аморфная масса.

В табл. I.4 приведены найденные различных В источниках кристаллографические характеристики сложных нитратов тория. Ha ИК-спектрах сложных нитратов тория наблюдаются полосы поглощения групп NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и молекул воды (в случае кристаллогидратов) в диапазонах 1410 – 1340 см<sup>-1</sup>, 860 – 800 см<sup>-1</sup> и 3760 – 3240 см<sup>-1</sup>, 1590 – 1640 см<sup>-1</sup> соответственно [26-28, 62, 64, 66].

Изучение методом инфракрасной спектроскопии двойных нитратов тория  $M_{2/k}^{k}Th(NO_{3})_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O ( $M^{I}$  – NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs, n = 0;  $M^{II}$  – Mg, Co, Ni, Zn, Mn, n = 8) показало, что данные соединения являются функциональными аналогами. Шесть полос поглощения, соотвествующие колебаниям  $v_{as}(NO_{3}^{-})$ , указывает на наличие трех кристаллографически неэквивалентных нитратных групп в структуре, что согласуется с данными РСА. В случае соединений с катионами Mg, Mn и Zn на спектрах наблюдаются полосы поглощения, которые соответствуют колебаниям молекул воды внутренней координационной сферы двухвалентного катиона (6H<sub>2</sub>O) и двух молекул воды, связанных с молекулами внутренней координационной сферы посредством водородных связей [62, 64, 66].

Таким образом, во всех известных нитратоторатах атом тория имеет максимально возможные координационные числа 10, 11 и 12, причем, в случае простых нитратов и гексанитратоторатов его координационную сферу входят кислороды только нитратных групп, тогда как в пентранитратоторате калия на торий координированы кислороды двух молекул воды. Метод ИК спектроскопии позволяет идентифицировать различные кристаллографические типы воды и групп NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в данных соединениях.

Соединение	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	<i>α</i> , °	β, °	γ, °	Ссылка
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$P2_{1}/n$	7.438(1)	17.530(8)	9.183(1)	90	99.72(1)	90	[32]
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Fdd2	11.182(2)	22.873(5)	10.573(3)	90	90	90	[55]
$Th(NO_3)_2(OH)_2(H_2O)_2$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	14.050(1)	8.992(7)	5.954(5)	90	101.014(2)	90	[41]
$Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_8$	$P2_{1}/c$	6.772(2)	11.693(5)	13.769(5)	90	102.63(2)	90	[41]
$(NH_4)_2Th(NO_3)_6$	$P2_1/n$	8.321(3)	6.890(3)	13.097(4)	90	91.55(3)	90	[60]
$K_2$ Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	$P\overline{3}$	13.606(1)	13.606(1)	6.641(6)	90	90	120	[41]
Rb <sub>2</sub> Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	$P2_1/n$	8.347(1)	6.890(1)	13.091(1)	90	91.88(1)	90	[62]
$Cs_2Th(NO_3)_6$	$P2_{1}/c$	8.1259(14)	7.1873(12)	15.583(3)	90	120.631(10)	90	[63]
MgTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$P2_{1}/c$	9.080(7)	8.750(7)	13.610(7)	90	97.0(3)	90	[61]
MnTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$P2_{1}/c$	9.08(1)	8.75(1)	13.61(1)	90	97.0(3)	90	[61]
CoTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$P2_{1}/c$	9.08(1)	8.78(1)	13.62(1)	90	97.0(3)	90	[61]
NiTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$P2_{1}/c$	9.08(1)	8.76(1)	13.63(1)	90	97.0(3)	90	[61]
ZnTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$P2_{1}/c$	9.08(1)	8.75(1)	13.63(1)	90	97.0(3)	90	[64]
KTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$P2_{1}/c$	10.070(8)	12.731(9)	13.231(8)	90	128.647(4)	90	[41]

**Таблица I.4.** Кристаллографические характеристики соединений в системе  $M_{2/k}^{k}O - N_2O_5 - ThO_2 - H_2O_5$ 

#### I.2.3. Физико-химические свойства

Нитраты тория хорошо растворимы не только в воде, но в большом числе органических растворителей: спиртах, кетонах, простых и сложных эфирах [44-49]. Известен сольват  $Th(NO_3)_4 \cdot 3H_2O \cdot 3C_2H_5OCH_2CH_2OC_2H_5$ , который кристаллизуется из раствора нитрата тория в диэтилацэтиленгликоле [50], а также соединения, имеющие вместо кристаллизационной воды различные азотистые основания [30, 51].

Для выделения чистых солей тория из руд, которые содержат редкие земли, используют возможность экстракции нитрата тория из водного раствора с помощью несмешивающегося с водой органического растворителя [44-45, 52-53], так как редкоземельные металлы практически не экстрагируются в данных условиях и полностью остаются в водной фазе.

Термодинамические исследования гидратированных нитратов тория при низких температурах не выявили каких-либо особенностей [29, 33, 54]. Методами адиабатической калориметрии, рентгенографии и ИК спектроскопии изучен изоморфизм в системе  $(NH_4)_{2X}K_{2Y}Rb_{2Z}Th(NO_3)_6$  [65]. Согласно данным исследованиям, при 298.15 К в бинарной системе  $(NH_4)_2 Th(NO_3)_6$  -  $K_2 Th(NO_3)_6$ (мольное соотношение 1:3) невозможно существование гексанитратоторатного комплекса. Рентгеновские исследования показали, ЧТО при данном образуется двухфазная соотношении система \_ эквимольная смесь  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 4H_2O$  и  $K_3Th(NO_3)_7$ . Таким образом, тройной В системе наблюдается ограниченная смесимость в твердой фазе.

Процессы термораспада нитратов тория изучены методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА). Гидраты нитрата тория при термическом разложении образуют ThO<sub>2</sub> [39]. Нагревание сложных нитратов тория приводит к разложению с образованием смеси оксидов [61]. Распад соединений проходит постадийно с выделением оксидов азота. В случае гексанитратоторатов двухвалентных элементов этому предшествуют процессы дегидратации. В целом двойные нитраты тория характеризуются низкой термической стабильностью [64]. Благодаря данным

исследованиям было выявлено, что безводные нитраты тория с двухвалентными элементами существуют в достаточно узких интервалах температур и поэтому их получение невозможно. Вероятно, это происходит изза меньших размеров атомов М<sup>II</sup> по сравнению с М<sup>I</sup> [66].

Силикаты и нитраты являются важными классами соединений тория. Силикаты тория являются минеральными и минералоподобными соединениями, которые могут служить сырьем для извлечения данного радионуклида. Кроме того, при получении тория, на промежуточных стадиях переработки руд, происходит образование его нитратов, так как азотная кислота является наиболее эффективным реагентом для экстракции. Но информация о данных соединениях достаточно ограничена.

Согласно литературному обзору, представленному выше, силикаты тория были изучены в большей степени на примере природных соединений методами РСА и ИК-спектроскопии. Данные об методах их синтеза и физико-химических свойствах практически отсутствуют, поэтому существует потребность в их изучении. О простых нитратах тория, а также о двойных нитратоторатах с одно- и двухзарядными катионами в литературе встречается гораздо больше сведений, однако среди пентанитратоторатов достоверные результаты исследований структуры свойств И имеются только для соединения  $KTh(NO_3)_5 \cdot 2H_2O.$ 

В связи с этим при выполнении данной диссертационной работы были поставлены и решены задачи по синтезу минералоподобных силикатов тория, разработке способа получения монокристаллов пентанитратоторатов щелочных элементов и ионов аммония, исследованию термической устойчивости, особенностей теплового расширения и фазовых переходов, а также определению термодинамических свойств полученных соединений.

Глава II. Объекты, реактивы, синтез и экспериментальные методы исследования (экспериментальная часть)

## **II.1.** Объекты исследования

Объектами исследования являлись низкотемпературная α-ThSiO<sub>4</sub> и высокотемпературная β-ThSiO<sub>4</sub> модификации ортосиликата тория, сложные полисиликаты состава  $M_{2-k}M^{ik}CaTh(Si_8O_{20})$  (M - □, Li, Na, K, Rb, Cs; M' – Na, Ca, k= 1, 2),  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$  и пентанитраты тория  $M^{I}Th(NO_3)_5 \cdot nH_2O$  (M<sup>I</sup> – NH<sub>4</sub>, Na, K, 5 ≤ n ≤ 9).

#### **II.2.** Используемые реактивы

При выполнении диссертационного исследования для синтеза соединений использовались стандартные реактивы квалификации ХЧ и ЧДА (табл. II.1). Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе целям.

Таблица II.1. Квал	ификация использ	уемых реактивов
--------------------	------------------	-----------------

Название	Химическая формула	Квалификация
Тетрагидрат нитрата тория	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	ХЧ
Нитраты аммония, лития, натрия, калия, рубидия, цезия	$M^{I}NO_{3}$ $M^{I} - NH_{4}, Li, Na, K, Rb,$ $Cs$	ХЧ
Нитраты кальция и стронция	$M^{II}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ $M^{II} - Ca, Sr$	ЧДА
Метасиликат натрия	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	ХЧ
Оксид кремния	SiO <sub>2</sub>	ХЧ
Гидроксид аммония	NH <sub>4</sub> OH	ХЧ
Гидроксид натрия	NaOH	ХЧ
Бромид калия	KBr	ХЧ
Вода	H <sub>2</sub> O	Бидистиллят
Спирт этиловый	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ОСЧ

Взвешивание проводили на аналитических весах марки Shimadzu AUX-220 с точностью ±0.0001 г.

#### **II.3.** Методы синтеза

При выборе наиболее оптимальных методов получения объектов исследования был проведен анализ особенностей формирования близких к ним по составу и предполагаемой структуре уже известных природных или синтетических соединений. Силикаты тория являются минералами или подобны минералам, которые формируются в природе в условиях, близких к гидротермальным, либо при высоких температурах, сопровождающих тектонические процессы. В свою очередь все известные нитраты тория образуются в растворах.

#### **II.3.1.** Твердофазный метод

Твердофазный метод применялся для получения полисиликатов тория (соединения группы эканита, туркестанита и апатита) путем реакций между нитратом тория, нитратами щелочных и щелочноземельных элементов, а также Исходные оксидом кремния. реагенты, взятые стехиометрическом В соотношении, диспергировали в течение 10 минут в агатовой ступке, помещали в алундовый тигель и выдерживали в печи при 673 К до полного разложения нитратов. Затем полученную смесь оксидов помещали в печь и проводили синтез в течение 20 часов в температурном интервале 1173 – 1723 К. В процессе синтеза каждые 5 часов смесь реактивов повторно диспрергировали, что способствовало более полному протеканию реакции.

#### **II.3.2.** Гидротермальный метод

Гидротермальный синтез – это способ получения химических соединений, основанный на использовании физико-химических процессов в водных растворах при температуре выше 373 К и давлении выше 1 атм в закрытых системах. Такие условия сопровождают образование минералов в земной коре, поэтому первоначально (в 1845 году) гидротермальный метод был использован для синтеза минералоподобных соединений и моделирования геологических процессов.

В данном диссертационном исследовании в гидротермальных условиях была получена низкотемпературная модификация ортосиликата тория  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub>. Синтез осуществляся по реакции соосаждения из водного раствора нитрата тория Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и силиката натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, взятых в атомном соотношении Th:Si = 1:1. Значение pH = 12 устанавливали добавлением раствора гидроксида натрия и контролировали с помощью pH-метра Аквилон pH-410 и стеклянного электрода ЭКС-10601/7. Раствор, находящийся в тефлоновом стакане, помещали в реактор из нержавеющей стали и нагревали до 453 К в течение 30 часов, затем центрифугировали, осадок отмывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Получение хуттонита (β-ThSiO<sub>4</sub>) осуществляли нагреванием торита ( $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub>) при 1573 К в течение 60 минут в алундовом тигле. Контроль полноты протекания реакций осуществляли с помощью порошковой рентгенографии.

## **II.3.3.** Метод кристаллизации из раствора

Для получения пентанитратоторатов состава  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ ,  $\beta$ - $NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$  $K_2Th_2(NO_3)_{10}$ ·15H<sub>2</sub>O использовали изотермическую И кристаллизацию водно-спиртового раствора. Исходные ИЗ реактивы тетрагидрат нитрата тория и нитрат соответствующего элемента – растворяли в необходимом стехиометрическом соотношении в смеси дистиллированной воды и спирта (2:1) в химическом стакане объемом 50 мл и помещали в бокс до полного испарения при температуре 298 К. Пентанитратоторат натрия  $NaTh(NO_3)_5 \cdot 6.5H_2O$  был получен в таких же условиях при попытке синтеза гексанитрата тория состава NaRbTh $(NO_3)_6$ .

Для получения NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O и α-NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O исходные реагенты, которыми являлись тетрагидрат нитрата тория и нитрат аммония или гидроксид натрия, взвешивали в необходимом стехиометрическом соотношении и растворяли в воде. Раствор нитрата тория нагревали до кипения и по каплям вводили растворы нитрата аммония или гидроксида натрия в

соотвествии с получаемым составом, а затем выпаривали до начала кристаллизации.

Данные методики синтеза позволяют получать образцы соединений пентанитратов тория с катионами калия, натрия и аммония в индивидуальном состоянии в форме монокристаллов.

#### **II.4.** Методы исследования

#### **II.4.1.** Рентгенофлуоресцентный анализ

Одним из совеременных спектроскопических методов качественного и количественного элементного анализа является рентренофлуоресцентный анализ, предназначенный для исследования твердых и жидких веществ, а также пленок. Атомы, входящие В состав образца, под воздействием электромагнитных волн рентгеновского лиапазона испускают характеристическое флуоресцентное излучение, которое регистрирует детектор [67]. Различие энергий характеристического излучения каждого атома является основой качественного анализа. Для количественного анализа используют зависимость интенсивности характеристического излучения от концентрации атомов в пробе исследуемого вещества.

Для проведения энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа

полученных соединений использовали спектрометр EDX-900HS (рис. II.1) фирмы Shimadzu с высокоточным детектором без жидкого азота, который позволяет идентифицировать атомы В  $_{11}Na$ <sub>92</sub>U. диапазоне ОТ до Основными элементами прибора являются рентгеновская трубка и полупроводниковый Si-детектор,



**Рис. II.1.** Рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-900HS

охлаждаемый за счет эффекта Пельтье. Они расположены под углом 45° относительно образца. Для улучшения чувствительности спектрометра в систему детектирования включены коллиматоры, ограничивающие возбуждающие и флуоресцентные пучки вблизи образца. Специальные фильтры направлены на уменьшение абсорбции легких атомов для повышения достоверности их определения, а в случае присутствия тяжелых атомов служат для повышения соотношения между сигналом и шумом, что в целом повышает чувствительность определения атомного состава образца.

Для теоретического расчета концентрации элементов использовали метод фундаментальных параметров, который основывается на данных о вторичном излучении рентгеновского диапазона, зафиксированного детектором. Данный метод позволяет определять элементный состав пробы без использования калибровочных графиков. Точность определения состава исследуемых образцов составляет 2 ат. %.

## **II.4.2.** Рентгенография

Рентгенография – это совокупность методов исследования кристаллических веществ, которые основаны на анализе дифракционных максимумов отражения, полученных при рассеянии электронными оболочками атомов электромагнитных волн рентгеновского диапазона.

Среди рентгенографических методов исследования наиболее информативными являются рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы. Рентгеноструктурный анализ позволяет однозначно определять параметры кристаллической структуры: координаты атомов, длины связей, валентные И Т.Д. С помощью рентгенофазового анализа идентифицируют үглы кристаллические вещества, определяют относительные концентрации веществ (в случае смесей), некоторые параметры кристаллической структуры и размер частиц. Объектами исследования являются поликристаллические образцы, чаще всего в виде порошков [68].

#### **II.4.2.1.** Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) является основным методом для определения структуры веществ в форме монокристаллов. При направлении на кристалл монохроматического рентгеновского излучения электроны всех атомов в кристалле будут рассеивать электромагнитные волны, давая картину рассеяния в виде совокупности правильно расположенных пятен (рефлексов) с интенсивностями [69]. Такая различными картина называется дифрактограммой. Так кристалл представляет собой как трехмерно упорядоченную периодическую структуру атомов ИЛИ молекул, то дифракционная картина дает сведения об элементарной ячейке, многократным повторением которой и образуется кристаллический объект.

В процессе опредедения структуры кристалла можно выделить два этапа:

1. Определяется метрика кристаллической решетки и симметрия кристалла: размеры элементарной ячейки (а также число формульных единиц), точечная и пространственная группа симметрии кристалла.

2. Определяются координаты атомов в элементарной ячейке кристалла на рассмотрения интенсивности дифракционных лучей. Затем основе распределение электронной устанавливается плотности И В процессе приближений выявляется реалистичное положение атомов. Уточнение координат атомов происходит посредством метода наименьших квадратов и завершается при достижении минимального R-фактора по наблюденным рефлексам  $[I > 2\sigma(I)]$  – фактора достоверности (менее 5%).

Таким образом, медод РСА позволяет установить координаты и анизотропные тепловые параметры атомов в элементарной ячейке кристалла, межатомные расстояния, валентные углы, а также формы координационных полиэдров атомов.

Экспериментальные данные о строении исследуемых соединений получены на автоматических дифрактометрах Bruker D8 Quest и Xcalibur Gemini (MoK<sub> $\alpha$ </sub> – излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $\lambda$  = 0.71073 Å). Структуры были определены прямым методом и уточнены методом

наименьших квадратов с использованием программного обеспечения APEX2 [70], SHELXTL [71] и CrysAlisPro [72]. Поправка на поглощение была выполнена с помощью Xabs2 [73] и SCALE3 ABSPACK [74]. Все неводородные атомы были уточнены изотропно. Атомы Н координированных молекул воды и катионов аммония были найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности, остальные помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены по модели  $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}$ .

#### II.4.2.2. Метод порошковой рентгенографии

Рентгенофазовый анализ (РФА) использовался для идентификации кристаллических соединений И фазового состава смесей. контроля твердофазного синтеза на промежуточных стадиях, а также для рассчетов параметров элементарных ячеек методом аналитического индицирования [75]. PΦA основан на анализе максимумов дифракции Брегга: на поликристаллический образец (порошок) направляется пучок монохроматического рентгеновского излучения, который отражается ОТ кристаллографических атомных плоскостей. Положение данных плоскостей в пространстве определяется индексами Миллера (*hkl*). Присвоение индексов Миллера дифракционным максимумам рентгенограмме на называется аналитическим индицированием, в основе которого лежит корреляция между

величинами межплоскостных расстояний различных серий параметрами плоскостей И элементарной ячейки. При выполнении диссертационного исследования запись рентгенограмм осуществляли С использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000  $(CuK_{\alpha}-$ 



**Рис. II.2.** Рентгеновский порошковый дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000

излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0.02° в интервале 20 от 10 до 120° (рис. II.2). В качестве детектора используется сцинцилляционный счетчик (кристалл NaI), который не требует охлаждения. Для юстировки прибора использовали поликристаллический монодисперсный высокочистый кремний.

Аналитическое индицирование полученных рентгенограмм проводили в интервале углов 20 10 – 60° посредством метода структурной аналогии с кристаллографическими данными соединений, которые описаны в литературе. По полученным результатам рассчитывали параметры элементарных ячеек.

кристаллической Для уточнения структуры поликристаллических соединений (находящихся в форме порошка) применяли метод Ритвельда [66] с использованием программного обеспечения RIETAN-97 [67] и TOPAS V4.1 [78]. Метод Ритвельда – это полнопрофильный рентгеновский анализ, который сопоставлении экспериментальных расчетных значений основан на И интенсивности дифракционных максимумов дифрактограммы, которые детектируются при пошаговом сканировании порошкообразного образца. При вместо интегральной интенсивности дифракционных максимумов ЭТОМ используются аналитические функции. При выполнении диссертационного исследования для описания профиля рефлексов использовалась функция псевдо-Войта, которая является наиболее оптимальной для их компьютерного Исходные моделирования. координаты атомов изучаемых соединений указывали в соотвествии с литературными данными об их структурных аналогах. Уточнение кристаллической структуры проводилось при поэтапном увеличении числа определяемых параметров до стабилизации значений Rфакторов, в результате чего были определены координаты базисных атомов, их заселенности, а также изотропные тепловые параметры, которые были подобраны с условием их равенства.
# **II.4.2.3.** Терморентгенография

Терморентгенография – это раздел рентгенографии, который позволяет качественно И количественно исследовать различные процессы В кристаллических веществах в широком температурном интервале путем анализа дифракционных картин. С помощью данного метода изучают фазовые превращения кристаллических веществ, полиморфизм, изоморфизм, процессы термораспада, термические деформации и др. Для получения максимума «состав-строение-свойство» информации 0 зависимости высоко-И низкотемпературную рентгенографию чаще всего применяют в сочетании с другими методами термического анализа.

Одной из важнейших величин, которые позволяет количественно оценить терморентгенография, является тепловое расширение. Его характеристикой является коэффициент теплового расширения - относительное приращение величины параметра *а* при повышении температуры *T* на один градус [79]:

$$\alpha_a = \left(\frac{1}{a}\right) \cdot \left(\frac{da}{dT}\right) ,$$

где *а* – параметр элементарной ячейки, *T* – температура.

Коэффициенты теплового расширения можно определить вдоль различных кристаллографических направлений в элементарной ячейке, что позволяет изучить особенности термических деформаций структуры.

В данной диссертационной работе высоко- и низкотемпературные рентгеновские исследования полученных соединений проводили для изучения фазовых переходов и теплового расширения в широком диапазоне температур. Запись рентгенограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (СиК $\alpha$ -излучение, съемка на отражение  $\theta$  - 2 $\theta$ ) с шагом 0.02° в  $2\theta$ 10 60° интервале \_ сканирования c использованием высокотемпературной приставки Shimadzu HA-1001 (интервал температур 298 - 1173 К) и низкотемпературной приставки Anton Paar TTK-450 (интервал температур 153 – 373 K).

Для расчета коэффициентов теплового расширения применяли программное обеспечения DTC. Построение двумерных фигур теплового расширения проводили в программе КТР-В2 [80], для трехмерных фигур использовали программное обеспечение Maple 2016 [81].

# **II.4.3.** Инфракрасная спектроскопия

ИК спектроскопия является одним из основных современных методов который анализа веществ, позволяет проводить качественный И идентифицировать функциональные количественный анализ: группы, определять концентрацию компонентов В смеси, изучать внутри-И межмолекулярные взаимодействия, кинетику химических реакций и др.

Данный метод основан на способности веществ поглощать инфракрасное излучение в том диапазоне частот, которые совпадают с собственными частотами колебаний атомов (или ионов) в молекулах и кристаллах.

Запись ИК спектров изучаемых соединений проводили на ИК-фурьеспектрометрах Shimadzu FTIR-8400S (рис. II.3.a, область 4000 – 400 см<sup>-1</sup>, накопление сигнала 20 сканов) и Bruker FTIR Vertex 70v (рис. II.3.б, область 4500 – 50 см<sup>-1</sup>, накопление сигнала 64 скана) (рис. II.3). Образцы исследуемых соединений подготавливали в форме таблеток с бромидом калия или тонкодисперсной суспензии в вазелиновом масле.



**Рис. II.3.** ИК – фурье - спектрометры: **a** – Shimadzu FTIR-8400S, **б** – Bruker FTIR Vertex 70v

# II.4.4. Термический анализ

Термический анализ – это совокупность методов исследования вещества, основанных на непрерывном измерении какого-либо физико-химического свойства в зависимости от температуры [82]. Он находит применение при построении фазовых диаграмм, исследовании механизма различных превращений и фазовых переходов, а также термической стабильности химических соединений. К наиболее универсальным методам термического анализа относят дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрию (ТГ). Метод ДСК основан на фиксировании разницы тепловых потоков от испытываемого образца и образца сравнения при контролируемой температуре, в ДТА измеряется разность температур образца и эталона, а в случае ТГ – изменение массы образца. Комбинация данных методов и их синхронное применение позволяет установить характер протекающих процессов и свойства изучаемых соединений, наиболее точно сопоставить кривые изменения массы образца при нагревании с зафиксированными тепловыми эффектами.

Термические исследования исследуемых соединений были проведены с помощью термоанализатора Setaram LABSYS TG-DTA/DSC 1600 (рис. II.4) при скорости нагрева и охлаждения  $0.1667 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$  в атмосфере аргона. Для проведения экспериментов использовали платиновые тигли.



**Рис. II.4.** Термоанализатор Setaram LABSYS TG-DTA/DSC 1600

#### **II.4.5.** Адиабатическая вакуумная калориметрия

Калориметрия – это совокупность методов количественного измерения теплоты, выделяемой или поглощаемой во время протекания каких-либо физико-химических и биологических процессов. Методы калориметрии являются самыми точными и надежными для определения термодинамических функций (функция Гиббса, энтальпия, энтропия), знание которых необходимо для решения многих практических и теоретических задач: выбор материалов в различных технологических процессах, изучение стабильности, реакционной способности и особенностей строения веществ. В частности, вакуумная адиабатическая калориметрия применяется для определния удельной теплоемкости изучаемых образцов, знание которой позволяет рассчитать термодинамические функции и провести моделирование различных процессов, происходящих с данными веществами.

Температурную зависимость теплоемкости иследуемых соединений измеряли на автоматизированной теплофизической установке БКТ-3 (AO3T "Термис"). представляющей собой автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Измерения проводили в интервале температур от 6 до 347 К. Описание конструкции установки и методики измерений опубликовано в работах [83, 84]. Проверку надежности работы установки проводили путем измерения теплоемкости данной высокочистой меди и эталонной бензойной кислоты. Анализ полученных данных показал, что используемая нами установка и методика измерений позволяют получить величину теплоемкости веществ с погрешностями приблизительно ±1.5% и ±(0.5-0.2)% в интервалах температур 5 - 40 К и 40 -350 К, соответственно.

Глава III. Синтез, особенности строения и физико-химические свойства силикатов и нитратов тория с щелочными и щелочноземельными элементами (экспериментальные результаты и их обсуждение)

III.1. Силикаты тория, образующиеся в системе  $M_{2/k}^kO - ThO_2 - SiO_2$  (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr)

# III.1.1. Синтез

При синтезе торийсодержащих силикатов особое внимание уделялось выявлению оптимальной методики их получения. Для синтеза большинства исследуемых соединений тория данной группы выбран высокотемпературный твердофазный метод, так как, согласно литературным данным, ДЛЯ большинства реакций с участием оксида тория характерны высокие значения температур протекания процесса синтеза. Однако в случае низкотемпературной модификации ортосиликата тория твердофазные реакции оказались неэффективными и был выбран гидротермальный метод, что позволило сократить время синтеза и получить α-ThSiO<sub>4</sub> высокой степени чистоты. В литературе также упоминается способ получения  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub> в гидротермальных условиях [4], но разработанная в данном диссертационном исследовании методика позволяет понизить температуру протекания реакции и исключить необходимость высокотемпературной стадии прокаливания.

# III.1.2. Изучение кристаллической структуры

По методике, описанной в разделе II.3.1, были получены соединения группы туркестанита, которые содержат атомы щелочных элементов в полостях кристаллической структуры. Ранее был известен лишь один представитель данного ряда – минерал туркестанит состава KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), кристаллическая структура которого была определена в 1966 году. С целью выявления характера деформаций данной кристаллической упаковки при помещении в полости атомов щелочных элементов большего, чем у атома K, радиуса, методом Ритвельда была уточнена кристаллическая структура соединения

RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), которое было синтезировано впервые. Экспериментальное уточнение рентгеновских данных проводили в интервале углов 20 10-120° с помощью программного обеспечения RIETAN-97 [67]

В соответствии с полученными структурными данными, для RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) характерна тетрагональная элементарная ячейка кристалла с пространственной группой *P4/mcc* [85]. В качестве исходной модели использовали параметры кристаллической структуры KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) [13]. Условия съемки и основные данные по уточнению структур приведены в таблице III.1.

Таблица III.1. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>)

М, г/моль	925.24					
Сингония	тетрагональная					
Пр. гр.	P4/mcc					
Ζ	2					
Интервал углов 20, град	10-120					
<i>a</i> , Å	7.5668(5)					
<i>c</i> , Å	14.7326(10)					
$V, Å^3$	843.54(9)					
Факторы недостоверности:						
$R_{wp}; R_p$	8.98; 6.00					
$R_{wp} = \{ (\Sigma w_i [y_{i j \kappa c \pi} - y_{i p a c 4}]^2 / (\Sigma w_i [y_{i j \kappa c \pi}]^2) \}^{1/2};$						
$R_p = (\Sigma   y_{i \ni \kappa \in \Pi} - y_{i \models \alpha \in \Psi}  ) / (\Sigma y_{i \ni \kappa \in \Pi}).$	$R_p = (\Sigma   y_{i \ni k \in \Pi} - y_{i \models a \in \Psi}  ) / (\Sigma y_{i \ni k \in \Pi}).$					

Как видно из представленных данных, наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и вычисленных дифрактограмм (рис. III.1). Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры приведены в таблице III.2, основные межатомные расстояния - в таблице III.3.



**Таблица III.2.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>)

Атом	Позиция	Х	Y	Z	Заселенность	B, Å <sup>2</sup>
Th	2a	0	0	0.25	1	0.95(9)
Rb	2 <i>b</i>	0	0	0	1	0.95(9)
Na	4 <i>f</i>	0	0.5	0.25	0.5	0.95(9)
Ca	4 <i>f</i>	0	0.5	0.25	0.5	0.95(9)
Si	16 <i>n</i>	0.2689(10)	0.3501(8)	0.1070(5)	1	0.95(9)
01	8 <i>m</i>	0.266(3)	0.296(3)	0	1	0.95(9)
O2	16 <i>n</i>	0.453(2)	0.251(2)	0.1338(9)	1	0.95(9)
03	16 <i>n</i>	0.111(2)	0.250(2)	0.1623(9)	1	0.95(9)

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Th – O (×8)	2.444(11)	Rb – O(1) (×4)	3.009(15)
Si – O(2)	1.551(12)	Rb – O(3) (×8)	3.165(13)
Si – O(3)	1.628(13)	Среднее	3.113
Si – O(2)	1.630(12)	Ca/Na – O(3) (×4)	2.438(13)
Si – O(1)	1.630(9)	Ca/Na – O(2) (×4)	2.579(13)
Среднее	1.610	Среднее	2.509

Таблица III.3. Межатомные расстояния (Å) в структуре RbNaCaTh( $Si_8O_{20}$ )

Значения тепловых параметров для всех атомов структуры принимали равными, что нередко используется в порошковой рентгенографии при уточнении структур, содержащих атомы со значительной разницей зарядов ядер [16].

Фрагмент структуры RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) представлен на рис. III.2. По  $RbNaCaTh(Si_8O_{20})$ полученным состава данным соединение имеет квазислоистую структуру. Слои построены из архимедовых антипризм ThO<sub>8</sub> и искаженных архимедовых антипризм Ca(Na)O<sub>8</sub>, соединённых между собой по общему ребру. Между  $Si_8O_{20}$ , слоями расположена группировки представляющие собой восемь тетраэдров SiO<sub>4</sub>, связанных по вершинам (подрешетка атомов кремния представляет собой параллелепипед), а также атомы рубидия, формирующие координационный полиэдр в виде искаженного кубооктаэдра.

Анализ параметров элементарных ячеек показал, что параметры a и c в структурах KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) (табл. I.2) [13] и RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) (табл. III.1) весьма близки и незначительно уменьшаются при переходе от производного калия к производному рубидия; объем элементарной ячейки RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) на 0.6% меньше по сравнению с KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>). Подобное необычное изменение размеров элементарной ячейки можно объяснить особенностями строения минерала туркестанита. Атом калия, расположенный в межслоевом пространстве, значительно меньше взаимодействует с элементами структуры,

чем атом рубидия, потому что размер кубооктаэдрической полости несколько больше размера данного атома.



**Рис. III.2.** Фрагмент структуры RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>). Желтым обозначены архимедовы антипризмы ThO<sub>8</sub>, синим - полиэдры Ca(Na)O<sub>8</sub>, красным – тетраэдры SiO<sub>4</sub>, темные сферы – атомы Rb

Сумма кристаллохимических радиусов калия и кислорода меньше длины связи К – О, тогда как средняя длина связи Rb – О практически идеально совпадает с суммой  $r_u(Rb)+r_u(O)$ . Последнее обстоятельство приводит к значительному искажению структуры комплексного аниона  $Si_8O_{20}^{8-}$ , расположенного рядом с атомом рубидия в межслоевом пространстве. Восемь тетраэдров SiO<sub>4</sub>, составляющих данный анион в структуре KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), значительно ближе к своему идеальному строению, чем в структуре RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>). В производном калия максимальное различие в длинах связей Si – О составляет всего 0.038 Å, тогда как в производном рубидия

подобное различие достигает 0.075 Å. В результате этих структурных искажений в RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) подрешетка атомов кремния, представляющая собой конфигурацию близкую к кубу в KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) [86], формирует прямоугольный параллелепипед. Таким образом, кристаллическая структура производного рубидия имеет более искаженную структуру, чем производное калия. В результате этих деформаций наблюдается образование более плотноупакованной структуры.

Кроме RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) уточнение кристаллической структуры провели  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ , единственным для соединения которое является торийсодержащим представителем структурного типа апатита [87]. рентгеновских Экспериментальное уточнение данных осуществляли В интервале углов 20 10-120° с помощью программного обеспечения TOPAS V4.1 [78]. Было исследовано распределение Ca<sup>2+</sup> и Th<sup>4+</sup> по двум возможным положениям катионов ( $A^F$  и  $A^T$ ) с ограничением, применяемым для достижения полной заселенности каждой позиции.

В образце присутствовала вторая фаза – ThO<sub>2</sub> [88], основные отражения которой совпадают с рефлексами апатита, поэтому было достаточно трудно определить его количество по порошковой рентгенограмме. В связи с этим был проведен количественный анализ с помощью метода Ритвельда. Данные были уточнены с использованием структурной модели, взятой из [89, 90] в рамках пространственной группы  $P6_3/m$ .

Как видно из рисунка III.3, структура данного соединения аналогична структуре апатита, описанного в литературе [91]: она является квазислоистой и построена из слоев изолированных силикатных тетраэдров, соединенных между собой полиэдрами тория и кальция. Причем, для тория характерны две кристаллографические позиции.

Для структурного типа апатита принята кристаллохимическая формула  $A^{F}_{4}A^{T}_{6}(BO_{4})_{6}X_{2}$  (A – одно-, двух-, трех- и четырехзарядные катионы; B – элементы, склонные к образованию координационных полиэдров в виде

46

тетраэдра, X – галогены, ОН<sup>-</sup> и др.), где гибкие каркасы  $A^{F}_{4}(BO_{4})_{6}(F)$  создают одномерные туннели (*T*), совместно с наполнением характерными компонентами  $A^{T}_{6}X_{2}$ . Атом  $A^{F}$  занимает 4*f* позицию Вайкоффа, а  $A^{T}$  - позицию 6*h*.



**Рис. III.3.** Фрагмент структуры  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ . Желтым обозначены полиэдры (Ca/Th)O<sub>9</sub>(6*h*), синим – полиэдры (Ca/Th)O<sub>9</sub>(4*f*), красным – тетраэдры SiO<sub>4</sub>

Известно, что КЧ атомов в 4*f* положении равно 9 и многогранник имеет состав  $A^{F}O_{9}$  (рис. III.3). КЧ катиона в положении 6*h* обычно колеблется от 7 до 9 [92, 93]. Но известные силикатные апатиты имеют только КЧ = 9 для этой позиции из-за наличия атомов лантаноидов в их составе [94]. В силикатных апатитах локальная симметрия многогранников  $A^{T}O_{9}$  (позиция 6*h*) -  $C_{\nu}$ , но они отличаются от данных полиэдров в других видах апатитов, например Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> [92] (рис. III.4): в случае Ca<sub>6</sub>Th<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> полиэдром является трехшапочная тригональная призма, тогда как у SrO<sub>7</sub>Br<sub>2</sub> многогранник имеет более компактную форму из-за меньшей разницы между самой короткой и длинной связями.



**Рис. III.4.** Сравнение катионных многогранников в положении 6h соединений  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$  и  $Sr_{10}(PO_4)_6Br_2$ 



**Рис. III.5.** Дифрактограммы соединения Ca<sub>6</sub>Th<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: 1экспериментальная; 2 – вычисленная; 3 – разностная; 4– штрихдифрактограмма

Для исследования распределения  $Ca^{2+}$  и  $Th^{4+}$  между позициями 4*f* и 6*h*, было выполнено уточнение дифракционных данных методом Ритвельда.

Методика, описанная в экспериментальном разделе, дала отличное соответствие структурной модели (рис. III.5), кристаллографические данные приведены в таблицах III.4 - III.6: уточненные атомные положения, показатели достоверности и отдельные длины связей.

**Таблица III.4.** Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры Ca<sub>6</sub>Th<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

М, г/моль	1753.12
Сингония	гексагональная
Пр. гр.	$P6_{3}/m$
Ζ	2
Интервал углов 20, град	10-120
<i>a</i> , Å	9.501728(93)
<i>c</i> , Å	6.983016(81)
$V, Å^3$	545.983(12)
Фактор недостоверности: R-Bragg	2.102

**Таблица III.5.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ 

			·			
Атом	Пози ция	х	У	Z	Заселенность	B, $Å^2$
Ca(1)	4f	0.33333	0.66667	-0.0012(14)	0.9594(28)	1.65(14)
Th(1)	4 <i>f</i>	0.33333	0.66667	-0.0012(14)	0.0406(28)	1.65(14)
Ca(2)	6 <i>h</i>	0.23321(16)	-0.01312(20)	0.25	0.4647(62)	0.343(26)
Th(2)	6 <i>h</i>	0.23321(16)	-0.01312(20)	0.25	0.5353(62)	0.343(26)
Si	6 <i>h</i>	0.4039(78)	0.37940(87)	0.25	1	0.77(15)
01	6 <i>h</i>	0.3153(14)	0.4824(13)	0.25	1	1
O2	6 <i>h</i>	0.5913(16)	0.4761(16)	0.25	1	1
03	12 <i>i</i>	0.34000(76)	0.2529(10)	0.0717(19)	1	1
O4	2 <i>a</i>	0	0	0.25	1	1

Связь	d, Å	Связь	d, Å
$Ca(1)/Th(1) - O(2) \times 3$	2.423(12)	Ca(2)/Th(2) – O(4)	2.281(13)
$Ca(1)/Th(1) - O(1) \times 3$	2.518(13)	$Ca(2)/Th(2) - O(3) \times 2$	2.351(7)
$Ca(1)/Th(1) - O(3) \times 3$	2.837(8)	Ca(2)/Th(2) – O(2)	2.398(12)
Среднее	2.593	$Ca(2)/Th(2) - O(3) \times 2$	2.550(9)
Si – O(2)	1.542(13)	Ca(2)/Th(2) - O(1)	2.550(9)
Si – O(1)	1.578(19)	$Ca(2)/Th(2) - O(3) \times 2$	3.318 (11)
Si – O(3)×2	1.654(9)	Среднее	2.575
Среднее	1.591		

Таблица III.6. Межатомные расстояния (Å) в структуре  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ 

В с этим, торийсодержащий силикатный апатит связи имеет формулу  $[Ca_{3,84}Th_{0,16}]^{F}[Ca_{2,79}Th_{3,21}]^{T}(SiO_{4})_{6}O_{2}$ . кристаллохимическую Этот результат согласуется с одной из работ по серии апатитов, где было установлено, что химические частицы с большим зарядом, как правило, расположены в области канала [95]. Этот эффект связан с высшей координацией катионов в положении  $A^{T}$  ( $A^{F}$  является 6-координированным, а  $A^{T}$ - 7-координированным по отношению к кислороду), что помогает более эффективно распределить заряд. Суммирование зарядов катионов дает значение +50,74, из чего можно сделать вывод, что в канале присутствуют кислородные вакансии (заряд -52 соответствует 26 кислородам) [89]. Исследование длин связей Si-O показало небольшое отклонение от идеальных значений и было выявлено, что если изотропные параметры атомных смещений (ПАС) не были установлены по умолчанию на значение 1  $Å^2$ , то уточнение позиций кислорода становилось нестабильным. Этот эффект описан в работах [96, 97] и объясняется разупорядоченностью тетраэдров SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> или GeO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. Однако из-за нечувствительности рентгеновских лучей в отношении легких атомов, таких как Si и O, в тяжелой матрице катиона, содержащей элементы, такие как Th, дальнейшее выявление причин этого эффекта может быть достигнуто с использованием метода нейтронной дифракции. Кроме того,

вычленение ПАС O(4) привело к неоправданно большому значению, что подтверждает предположение о кислородных вакансиях в позиции канала. Были уточнены изотропные параметры атомных смещений в положении A. Значение, полученное для положения  $A^T$ , соответствует позиции, содержащей большую долю тяжелого иона Th<sup>4+</sup>.

Таким образом, впервые уточнены кристаллографические параметры кристаллических структур двух силикатов тория RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) и  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ . Общий анализ показал хорошее соответствие ожидаемым структурам.

#### III.1.3. Исследование методом ИК спектроскопии

Проведено ИК спектроскопическое исследование всех полученных соединений и произведено отнесение полос. На рис. III.6 представлены спектры, которые были записаны впервые для изучаемых полисиликатов, в которых в диапазоне 1200 – 400 см<sup>-1</sup> наблюдаются колебания силикатного тетраэдра SiO<sub>4</sub> и мостиковой группировки Si–O–Si [98, 99]. Поскольку связи Si-О намного сильнее связей М-О, кристаллическую структуру можно рассматривать как состоящую из тетраэдров SiO<sub>4</sub>. Область 1050 – 965 см<sup>-1</sup> соответствует валентным антисимметричным колебаниям группы SiO<sub>4</sub> [26-28], в связи с тем, что симметрия тетраэдров  $C_1$ , наблюдается расщепление  $v_{as}(SiO_4)$ на несколько полос (табл. III.7). Область 800 – 765 см<sup>-1</sup> соответствует валентному симметричному колебанию данной группировки, которое для полосой малой большинства силикатов представлена интенсивности. Деформационным антисимметричным И симметричным колебаниям соответствуют интервалы волновых чисел 670 – 520 см $^{-1}$  и 500 – 460 см $^{-1}$ соответственно. Валентные антисимметричные, валентные симметричные и деформационные колебания группировки Si-O-Si [26-28] находятся В интервалах 1154 – 1045, 751 – 748 и 420 – 427 см<sup>-1</sup> соответственно. Полоса 1095 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к обертону  $\delta_{as}(SiO_4)$  550 см<sup>-1</sup>.



Рис. III.6. ИК спектры силикатов тория: **a** -  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ ; **б** -  $M^{II}CaTh(Si_8O_{20})$ , где  $M^{II} = Ca$ , Sr; **в** -  $M^INaCaTh(Si_8O_{20})$ , где  $M^I = Li$ , Na, K, Rb, Cs

Таблица III.7. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах соединений  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ ,  $M^{II}CaTh(Si_8O_{20})$  ( $M^{II}$ 

	$C_{\alpha}$ Th (SiO ) O	$M^{II}CaTh(Si_8O_{20})$		i <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ) M <sup>I</sup> NaCaTh(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> )				
Отнесение	$Ca_6 III_4 (SIO_4)_6 O_2$	Ca	Sr	Li	Na	K	Rb	Cs
110,1100			В	олновое чис	сло, см <sup>-1</sup>			
v <sub>as</sub> (SiOSi)	-	1045 c.	1042 сл.	1154 пл. 1105 ср.	1153 пл. 1104 с.	1152 пл. 1104 с.	1152 пл. 1097 ср.	1153 пл. 1102 ср.
$\nu_{as}$ (SiO <sub>4</sub> )	981 сл.	1014 c. 992 c.	1009 о.сл. 983 о.сл.	1046 с. 971 сл.	1047 с. 972 сл.	1049 с. 980 сл.	1038 ср. 965 сл.	1040 с. 965 сл.
$v_{s}$ (SiO <sub>4</sub> )	908 cp. 845 cp.	800 сл.	799 пл. 845 пл.	872 ср. 838 пл.	867 пл.	765 сл.	765 о.сл.	867 пл.
v <sub>s</sub> (SiOSi)	-	751 cp.	748 cp.	747 cp.	752 cp.	748 cp.	740 пл.	748 cp.
δ <sub>as</sub> (SiO <sub>4</sub> )	550 ср. 1095 о.сл.	664 c. 659 c. 597 cp. 581 cp. 547 cp.	659 c. 600 cp. 576 cp. 545 cp.	665 cp. 647 c. 590 c.	664 пл. 589 с.	668 сл. 592 с. 522 сл.	660 сл. 590 с. 520 о.сл.	661 сл. 591 с.
$\delta_{s}$ (SiO <sub>4</sub> )	485 c.	469 cp. 463 c.	460 c.	489 c.	496 c.	497 c.	492 c.	497 c.
δ (SiOSi)	-	421 cp.	427 cp.	426 cp.	424 cp.	421 cp.	420 cp.	427 сл.

= Ca, Sr) и  $M^{I}$ NaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) ( $M^{I}$  = Li, Na, K, Rb, Cs)

с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о.сл. – очень слабая, пл. – плечо

Как видно из спектров, в исследуемых соединениях нет полос поглощения, соответствующих группам OH<sup>-</sup> и  $CO_3^{2^-}$ , а также не наблюдается присутствие непрореагировавшего SiO<sub>2</sub>, поскольку его наиболее характерные интенсивные полосы близки к 474 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания O-Si-O) и 1111 - 1188 см<sup>-1</sup> (антисимметричные валентные колебания S-O-Si) [100].

#### III.1.4. Тепловое расширение и фазовые переходы

Методом низкотемпературной терморентгенографии впервые исследованы 10 силикатов тория в интервале температур от 173 до 1173 К для изучения характера изменений параметров элементарной ячейки при температурном воздействии.

Ортосиликат тория имеет две модификации – α-ThSiO<sub>4</sub> и образующаяся из нее при 1498 К β-ThSiO<sub>4</sub>. Обе фазы являются аналогами природных минералов (торита и хуттонита, соответственно) и довольно распространены в природе, однако наблюдается заметное различие в поведении по отношению к процессу метамиктизации – разупорядочению структуры под воздействием радиоактивного распада. Торит часто встречается в форме идиоморфных тетрагональных кристаллов, структура которых частично или полностью аморфизирована этим процессом, в то время как хуттонит всегда находится в кристаллическом состоянии. Различие в поведении двух модификаций ортосиликата тория при облучении было также подтверждено в лабораторных условиях [5-6]. Это различие в поведении и свойствах объясняется различием В ИХ кристаллического строения. связи С ЭТИМ были проведены высокотемпературные рентгеновские исследования для выявления термических деформаций структуры ортосиликата тория [101].

Рассчитанные значения параметров элементарных ячеек и коэффициенты теплового расширения (КТР) в диапазоне 298 – 1173 К для ThSiO<sub>4</sub> представлены в таблице III.8. На рисунке III.7 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек.

54

<i>T</i> , K	<i>a</i> , Å	$\alpha_a \cdot 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	$b, \mathrm{\AA}$	$\alpha_b \cdot 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	<i>c</i> , Å	$\alpha_c \cdot 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	β, °
			α-ThSiO <sub>4</sub> (п	р. гр. <i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>amd</i> )			
298	7.139(1)	2.2			6.329(2)	8.5	
373	7.141(2)	2.4			6.329(2)	9.8	
473	7.143(2)	2.7			6.333(2)	11.6	
573	7.144(2)	3.0			6.334(3)	13.3	
673	7.147(2)	3.3			6.339(3)	15.0	
773	7.149(2)	3.6			6.343(3)	16.7	
873	7.152(2)	3.8			6.347(6)	18.4	
973	7.154(2)	4.1			6.350(3)	20.2	
1073	7.158(2)	4.4			6.354(3)	21.9	
1173	7.161(2)	4.7			6.357(2)	23.6	
1498		5.6*				29.2*	
			β-ThSiO4 (	(пр.гр. <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> )			
298	6.783(1)	3.9	6.974(2)	2.9	6.509(2)	3.4	105.00(2)
373	6.787(1)	4.4	6.973(2)	3.5	6.510(2)	3.4	105.01(2)
473	6.791(2)	5.1	6.979(2)	4.1	6.514(2)	3.5	104.97(2)
573	6.792(2)	5.8	6.982(2)	4.8	6.519(2)	3.6	104.97(2)
673	6.798(2)	6.5	6.983(2)	5.5	6.527(2)	3.7	104.97(2)
773	6.799(2)	7.2	6.989(3)	6.2	6.533(3)	3.8	104.95(3)
873	6.808(1)	7.8	6.992(2)	6.9	6.540(2)	3.9	104.98(2)
973	6.814(2)	8.5	6.999(2)	7.6	6.545(2)	4.0	104.98(2)
1073	6.820(2)	9.2	7.005(3)	8.3	6.554(3)	4.1	104.96(3)
1173	6.824(2)	9.9	7.009(3)	9.0	6.565(3)	4.1	104.98(3)
1498		12.1*		11.2*		4.4*	
2248		17.1*		16.4*		5.1*	

**Таблица III.8.** Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения в зависимости от температуры для синтетических аналогов минералов торита α-ThSiO<sub>4</sub> и хуттонита β-ThSiO<sub>4</sub>

\* - рассчитанные значения путем экстраполяцией полученных зависимостей КТР от температуры

Расширение вдоль кристаллографического направления c для синтетического аналога минерала торита значительно больше, чем в вдоль направления a. Аналог хуттонита проявляет противоположное поведение – расширение вдоль направлений a и b намного превышает расширение вдоль направления c.



**Рис. III.7.** Зависимости параметров элементарных ячеек от температуры для α-ThSiO<sub>4</sub> и β-ThSiO<sub>4</sub>

Анизотропию теплового расширения демонстрируют фигуры теплового расширения, представленные на рис. III.8. С целью более наглядного представления информации о термических деформациях кристаллических структур нами написан визуализатор для построения трехмерных фигур теплового расширения на базе программного обеспечения Maple 16 [81]. Построение трехмерной фигуры осуществляется в сферической системе координат, центр которой совмещен с узлом кристаллических деформаций в различных кристаллографических направлениях.

Наименьшая анизотропия теплового расширения наблюдается у высокотемпературной модификации β-ThSiO<sub>4</sub> при температуре 298 К ( $\Delta_{\alpha a - \alpha c} = 0.5 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>,  $\alpha_a/\alpha_c = 1.1$ ), затем она начинает увеличиваться и при 1173 К  $\Delta_{\alpha a - \alpha c} = 5.8 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> ( $\alpha_a/\alpha_c = 2.4$ ). В случае низкотемпературной модификации α-ThSiO<sub>4</sub> анизотропия при температуре 298 К больше ( $\Delta_{\alpha c - \alpha a} = 6.3 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>,  $\alpha_c/\alpha_a = 3.9$ ) и с ростом температуры увеличивается существенно быстрее, чем у хуттонита (при температуре 1173 К  $\Delta_{\alpha c - \alpha a} = 18.9 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>,  $\alpha_c/\alpha_a = 5.0$ ).

Анизотропия термических деформаций обусловлена особенностями структуры (рис. І.1) [6]. Для аналога торита расширение в слое, т.е. вдоль направления *a*, меньше вследствие образования большего количества химических связей, тогда как слои удерживаются преимущественно за счет небольшого количества связей кремний – кислород.

В случае аналога хуттонита каждый атом Th координируется четырьмя аксиальными атомами кислорода и пятью экваториальными (KЧ = 9). Аксиальные атомы кислорода формируют две грани на противоположных сторонах многогранника ThO<sub>9</sub>, образуя совместно с SiO<sub>4</sub> цепочки, которые параллельны кристаллографическому направлению *с*. В связи с тем, что связей внутри образованных цепочек больше и они прочнее, чем связи между ними, расширение вдоль кристаллографических направлений *а* и *b* значительно более интенсивное, чем вдоль *c*.

Для того, чтобы проанализировать характер воздействия температур на структуру ортосиликата тория, были рассчитаны коэффициенты теплового расширения при достижении температур фазового перехода торит-хуттонит T = 1498 К и разрушения хуттонита T = 2248 К (табл. III.8). Расчеты производили по линейным функциям, описывающим зависимость коэффициентов теплового расширения от температуры (рассчитанные значения отмечены в таблице знаком \*). Как можно видеть, при достижении T = 1498 К анизотропия теплового расширения в структуре торита достигает чрезвычайно большого

значения, что приводит к перегруппировке анионного каркаса: разрушению слабых химических связей и образованию новых.



Рис. III.8. Фигуры теплового расширения:  $1 - \alpha$ -ThSiO<sub>4</sub>,  $2 - \beta$ -ThSiO<sub>4</sub>

После фазового перехода симметрия элементарной ячейки понижается и значительно уменьшается анизотропия теплового расширения. Возможно, это и есть причина фазового перехода. В свою очередь, при температуре распада

β-ThSiO<sub>4</sub> T = 2248 K анизотропия значительно возрастает ( $\Delta_{\alpha a - \alpha c} = 12.0 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>,  $\alpha_a/\alpha_c = 3.4$ ), что является критическим для данной структуры и происходит разрушение с последующим образованием оксида тория и SiO<sub>2</sub>.

Структура хуттонита имеет более плотную упаковку, чем у торита, и характеризуется более низкими показателями анизотропии во всем изученном нами температурном интервале. В совокупности данные свойства объясняют повышенную устойчивость хуттонита при воздействии температуры и излучения.

Полисиликаты тория, которые относятся к структурным типам минералов эканита ( $M^{II}CaTh(Si_8O_{20})$ , где  $M^{II} = Ca$ , Sr) и туркестанита ( $M^{II}NaCaTh(Si_8O_{20})$ , где  $M^{II} = Li$ , Na, K, Rb, Cs), имеют схожее строение (см. гл. I.2.2. и рис. I.2), и, как следствие, общие тенденции изменения кристаллической структуры при нагревании (табл. III.9, рис. III.9). Расширение вдоль кристаллографического направления *с* значительно больше, чем вдоль направления *a*, однако анизотропия с повышением температуры уменьшается. Например, для родоначальников семейств соединений группы эканита и туркестанита  $\alpha_c/\alpha_a$  при *T*=298K составляет 4.8 и 8.6 для KNaCaTh(Si\_8O\_{20}) и Ca<sub>2</sub>Th(Si\_8O\_{20}) соответственно, тогда как данное соотношение при *T*=1173K уже 1.8 для обоих соединений [98].

Следует отметить, что особенностью силикатов тория M<sup>II</sup>CaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>)  $(M^{II} = Ca, Sr)$  является то, что в интервале температур 173 – 293 К они обладают коэффициентами теплового расширения нулевыми вдоль всех кристаллографических направлений. Однако в более плотноупакованной соединений группы туркестанита коэффициенты структуре теплового расширения принимают большие значения и возрастают при увеличении радиуса катиона щелочного элемента (табл. III.9). Также наблюдается существенный рост анизотропии (рис. III.10). Максимальное значение для КТР рассматриваемых силикатов  $\alpha_c(298 \text{ K}) = 36.9 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$  было зафиксировано для

Са <sub>2</sub> Th(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ) (пр.гр. <i>I</i> 422)					
Т, К	<i>a</i> , Å	$\alpha_a \cdot 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	<i>c</i> , Å	$\alpha_c \cdot 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	
153	7.471(5)	0	14.939(13)	0	
173	7.471(4)	0	14.939(16)	0	
223	7.471(4)	0	14.939(16)	0	
273	7.471(5)	0	14.939(17)	0	
298	7.471(3)	0.2	14.939(13)	1.4	
373	7.470(4)	0.2	14.939(14)	1.2	
473	7.472(3)	0.3	14.939(13)	1.0	
573	7.471(4)	0.5	14.945(15)	1.1	
673	7.473(4)	0.8	14.941(15)	1.4	
773	7.474(4)	1.1	14.946(16)	1.9	
873	7.475(4)	1.5	14.953(15)	2.6	
973	7.478(4)	2.0	14.954(16)	3.5	
1073	7.480(4)	2.6	14.961(16)	4.5	
1173	7.484(4)	3.3	14.970(16)	5.8	
	CaSr	Th(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ) (пр.гр.	<i>I</i> 422)		
193	7.482(3)	0	15.102(10)	0	
243	7.484(3)	0	15.105(10)	0	
293	7.484(3)	0	15.106(11)	0	
298	7.483(3)	3.2	15.109(14)	0.1	
373	7.484(3)	9.2	15.111(11)	0.9	
473	7.485(3)	1.7	15.113(10)	2.1	
573	7.485(3)	2.5	15.119(12)	3.3	
673	7.486(3)	3.3	15.121(12)	4.5	
773	7.487(4)	4.1	15.129(1)	5.7	
873	7.497(1)	4.9	15.141(5)	6.8	
973	7.500(1)	5.7	15.151(5)	8.0	
1073	7.503(2)	6.5	15.168(7)	9.2	
1173	7.506(1)	7.3	15.177(6)	10.4	
	LiNaCa	Th(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ) (пр.гр.	P4/mcc)		
298	7.524(3)		14.873(21)	18.6	
373	7.526(2)		14.880(18)	18.6	
473	7.527(3)		14.916(23)	18.6	
573	7.530(2)		14.923(17)	18.5	
673	7.532(2)	3.2	14.935(18)	18.5	
773	7.533(2)		14.945(17)	18.4	
873	7.538(2)		14.959(17)	18.4	
973	7.541(2)		14.972(18)	18.4	
1073	7.542(2)		14,983(16)	183	

**Таблица III.9.** Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения в зависимости от температуры соединений групп эканита, туркестанита и апатита

Т, К	a, Å	$\alpha_a \cdot 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	<i>c</i> , Å	$\alpha_c \cdot 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$
1173	7.544(3)		14.999(22)	18.3
	Na <sub>2</sub> CaT	Th(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ) (пр.гр.	P4/mcc)	
298	7.525(3)	1.4	14.939(22)	4.8
373	7.525(2)	1.9	14.940(19)	5.4
473	7.527(2)	2.5	14.952(20)	6.2
573	7.529(2)	3.2	14.965(19)	7.0
673	7.531(2)	3.9	14.978(20)	7.8
773	7.534(3)	4.5	14.984(24)	8.6
873	7.540(3)	5.2	14.992(23)	9.3
973	7.544(3)	5.8	15.014(23)	10.1
1073	7.547(2)	6.5	15.031(20)	10.9
1173	7.552(2)	7.2	15.046(21)	11.7
	KNaCa	Гh(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ) (пр.гр.	P4/mcc)	
298	7.548(1)	1.7	14.790(2)	8.3
373	7.550(1)	2.1	14.795(2)	8.5
473	7.552(1)	2.5	14.805(2)	8.8
573	7.554(1)	3.0	14.826(3)	9.0
673	7.555(1)	3.5	14.834(3)	9.3
773	7.559(1)	3.9	14.851(3)	9.5
873	7.562(1)	4.4	14.865(3)	9.8
973	7.566(1)	4.8	14.880(3)	10.1
1073	7.5692(1)	5.3	14.894(3)	10.3
1173	7.573(1)	5.7	14.909(3)	10.6
	RbNaCa	Th(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ) (пр.гр.	<i>P4/mcc</i> )	
298	7.568(1)	0.2	14.729(4)	
373	7.566(1)	1.0	14.745(3)	
473	7.568(1)	2.1	14.757(5)	
573	7.571(2)	3.2	14.771(5)	
673	7.572(1)	4.3	14.786(4)	0.8
773	7.577(2)	5.3	14.801(5)	9.0
873	7.581(2)	6.4	14.816(5)	
973	7.586(2)	7.5	14.834(5)	
1073	7.592(2)	8.6	14.844(6)	
1173	7.599(2)	9.6	14.859(5)	
	CsNaCa	Th(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ) (пр.гр.	<i>P4/mcc</i> )	
298	7.527(5)	0.7	14.868(21)	36.9
373	7.538(4)	0.9	14.889(13)	33.9
473	7.538(3)	1.2	14.906(31)	29.8
573	7.539(9)	1.4	14.955(32)	25.8
673	7.541(5)	1.7	15.025(64)	21.8

# Таблица III.9. продолжение

<i>Т</i> , К	<i>a</i> , Å	$\alpha_a \cdot 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$	<i>c</i> , Å	$\alpha_c \cdot 10^6,  \mathrm{K}^{-1}$
773	7.542(4)	1.9	15.055(19)	17.9
873	7.543(5)	2.1	15.079(58)	14.0
973	7.547(3)	2.4	15.092(34)	10.1
1073	7.547(3)	2.6	15.076(31)	6.2
1173	7.549(3)	2.9	15.079(21)	2.4
	Ca <sub>6</sub> Th <sub>4</sub>	4(SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (пр.гр.	$P6_{3}/m)$	
298	9.527(1)	7.6	7.001(1)	5.2
373	9.532(1)	8.0	7.006(1)	5.7
473	9.539(1)	8.5	7.009(1)	6.4
573	9.547(1)	9.1	7.014(1)	7.1
673	9.557(1)	9.6	7.020(1)	7.9
773	9.567(1)	10.1	7.023(1)	8.6
873	9.577(1)	10.7	7.032(1)	9.3
973	9.587(1)	11.2	7.038(1)	10.0
1073	9.597(1)	11.7	7.046(1)	10.7
1173	9.609(1)	12.2	7.052(1)	11.4

Таблица III.9. продолжение

силиката тория, содержащего в своем составе катион цезия CsNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), при этом соотношение  $\alpha_c/\alpha_a$  при *T*=298K составляет 52,7 и является чрезвычайно высоким. Данные особенности связаны с тем, что при нагревании увеличение амплитуды колебаний атомов неизбежно приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, тогда как наличие «полостей» в структурах Ca<sub>2</sub>Th(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) и CaSrTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) может нивелировать температурное воздействие за счет смещение колебаний в направление данных полостей. Рост радиуса катиона щелочного элемента в M<sup>I</sup>NaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) приводит к сокращению полостей, что уменьшает способность структуры «сдерживать» расширение [1, 85]. Высокая анизотропия теплового расширения у производных рубидия и цезия связана со стремлением структуры увеличить длину коротких мостиковых связей Si – O – Si в комплексном анионе Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>8-</sup>, тем самым уменьшить структурные искажения (рис. III.11).

Тепловое расширение силиката тория со структурой апатита аналогично другим исследованным апатитам, содержащим кремний [87, 102].



 $M^{II}CaThSi_8O_{20}$  ( $M^{II} = Ca, Sr$ ), туркестанита  $M^{I}NaCaThSi_8O_{20}$  ( $M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) и апатита  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ 



Рис. III.9. продолжение



Рис. III.10. Фигуры теплового расширения для изучаемых соединений



**Рис. III.11.** Фигуры теплового расширения:  $\mathbf{a}$  – RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>),  $\mathbf{6}$  – CsNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>)

66

Соединение характеризуется умеренными коэффициентами теплового расширения, как и другие апатиты с B = P, V, Cr, Mn (табл. III.9) [103-104]. Дифференциальный термический анализ не выявил каких-либо эффектов экзотермических эндотермических исследуемом ИЛИ В температурном диапазоне, что свидетельствует о том, что фазовые переходы отсутствуют, поэтому не ожидается резких изменений теплового расширения. Как видно из рис. III.9, температурные зависимости параметров элементарной ячейки были аппроксимированы квадратичной функцией. Эта ситуация характерна для плотноупакованной структуры по сравнению со структурами с малой плотностью расположения многогранников в элементарной ячейке. На рисунке III.10 показаны фигуры теплового расширения соединения при разных температурах. Преобладающее направление тепловых деформаций при низких кристаллографической осью температурах совпадает с a. Расширение становится более изотропным с ростом температуры. Аналогичная ситуация наблюдалась и для Са-содержащих силикатных апатитов. Это можно объяснить тем, что в этих соединениях искажение многогранников, определяемое как разность между кратчайшими и самыми длинными связями центрального атома с атомами координационной сферы, не столь велико по сравнению с другими апатитами. При высоких температурах эта разница уменьшается из-за тепловых колебаний атомов.

Параметр анизотропии  $\alpha_a/\alpha_c$  (табл. III.9) показывает, что с ростом температуры тепловые колебания атомов вдоль всех кристаллографических осей становятся равными и приводят к изотропному расширению. Такая ситуация наблюдается в большинстве апатитовых фаз [103]. Однако есть некоторые исключения, например, в некоторых апатитах анизотропный параметр стремится к 1, но затем снова начинает возрастать (Sr<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl). Также есть примеры, где происходит постоянный рост анизотропии теплового расширения при нагревании (Ba<sub>5</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F).

Сравнительный анализ показал, что характер расширения торийсодержащего апатита имеет сходство с фосфатами тория с общей формулой  $MTh_2(PO_4)_3$  (M = Na, K, Rb, Cs) [105], тогда как соединения группы эканита имеют нулевой коэффициент теплового расширения в температурном интервале 173 – 293 К.

Таким образом, коэффициенты впервые определены теплового расширения 10 силикатов тория. Сравнительный анализ показал, что для полисиликатов тория характерно увеличение изотропности теплового нагревании, однако, ортосиликат ThSiO<sub>4</sub> расширения при проявляет противоположное поведение из-за плотноупакованной структуры. Наибольшее тепловое расширение проявляет торийсодержащего апатит  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$ , что происходит также из-за достаточно плотной упаковки, тогда как соединения группы эканита  $M^{II}CaTh(Si_8O_{20})$  ( $M^{II} = Ca, Sr$ ), имеющие полости в полисиликатной группировке Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>-8</sup> имеют нулевой коэффициент теплового расширения в температурном интервале 173 – 293 К. Способность соединений данного структурного типа нивелировать термические деформации делает его перспективным для дальнейших исследований в области матриц для иммобилизации радиоактивных отходов и низкорасширяющихся материалов.

#### III.1.5. Термическая устойчивость

Методом дифференциальной сканирующей калоримерии была изучена термическая устойчивость всех полученных силикатов и определены температуры плавления соединений группы туркестанита (табл. III.10) [87, 98].

**Таблица III.10.** Температуры распада соединений группы туркестанита с общей формулой M<sup>I</sup>NaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), где M<sup>I</sup> – Li, Na, K, Rb, Cs

М	Li	Na	K	Rb	Cs
Трасп., К	1437	1498	1494	1471	1524

Изучение термической устойчивости соединений группы туркестанита показало, что при температуре 1437 – 1529 К они инконгруэнтно плавятся с

образованием ортосиликата тория, оксида кремния и расплава стекла с составом  $M_2^IO \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ , где  $M^I - Li$ , Na, K, Rb, Cs. Схему реакции можно представить следующим образом:  $M^INaCaTh(Si_8O_{20})(\kappa) \rightarrow ThSiO_4(\kappa) + SiO_2(\kappa) + 0.5M_2^IO \cdot 0.5Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$  (расплав).



**Рис. III.12.** Фрагменты кривых ДТА соединений группы туркестанита  $M^{I}NaCaTh(Si_{8}O_{20})$ , где  $M^{I} = Li$ , Na, K, Rb, Cs

Следует отметить, что в случае силикатов тория, содержащих катионы лития и рубидия, образуется низкотемпературная модификация ортосиликата тория со структурой торита  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub>, тогда как в соединениях с катионами Na, K, Cs – высокотемпературная модификация со структурой хуттонита  $\beta$ -ThSiO<sub>4</sub>. Это обусловлено достижением температуры фазового перехода торит-хуттонит  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub>  $\rightarrow \beta$ -ThSiO<sub>4</sub>, происходящего при 1494 K. На рис. III.12 процессу инконгруэнтного плавления соответствует эндотермический эффект на кривой ДTA.

Соединения Ca<sub>2</sub>Th(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) и Ca<sub>6</sub>Th<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенографии являются устойчивыми до температуры 1723 К. Вероятно, хуттонит является самым устойчивым соединением среди силикатов тория.

#### **III.1.6.** Термодинамические свойства

Торийсодержащие силикаты являются природными источниками радиоактивного тория и представляют интерес не только как сырье для извлечения радионуклида, но и в качестве катализаторов в органическом синтезе. Однако на момент проведения диссертационного исследования в литературе практически отсутствуют термодинамические характеристики тория, которые необходимы для оптимизации силикатов извлечения радионуклида из природных руд, моделирования миграции Th в земной коре, а также для оптимизации синтеза данных соединений в лабораторных или промышленных условиях.

В связи с этим, в рамках данной работы была измерена температурная зависимость изобарной теплоемкости, рассчитаны термодинамические функции и проведен анализ полученных величин для синтетического аналога минерала туркестанита KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) [107].

Измерение теплоемкости С<sup>о</sup><sub>p</sub> проводились в интервале температур 6 – 347 К методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии на установке БКТ-3.0. Масса образца, загруженного в калориметрическую ампулу, составляла 1.4156 г. Всего было получено 196 экспериментальных значений C<sup>o</sup><sub>p</sub> в трех сериях эксперимента. По полученным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость  $C^{\circ}_{p}(T)$ , энтальпия  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ , энтропия  $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$  и функция Гиббса  $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$  в температурном интервале  $T \rightarrow 0 - 347$  K, а также стандартную энтропию образования изучаемого соединения с использованием значений абсолютных энтропий соответствующих простых веществ. Экспериментальные значения С<sup>о</sup><sub>p</sub> в интервале температур от 30 до 347 К были усреднены с помощью метода наименьших квадратов, а для описания температурной зависимости теплоемкости были применены полиномиальные уравнения (1) и (2). Соответствующие коэффициенты (А, В, С и т. д.) приведены в таблице III.12:

$$C_{p}^{o} = A_{1} + B_{1} \cdot (T/30) + C_{1} \cdot (T/30)^{2} + D_{1} \cdot (T/30)^{3} + E_{1} \cdot (T/30)^{4} + F_{1} \cdot (T/30)^{5} + G_{1} \cdot (T/30)^{6} + H_{1} \cdot (T/30)^{7} + I_{1} \cdot (T/30)^{8} + J_{1} \cdot (T/30)^{9} + K_{1} \cdot (T/30)^{10} + L_{1} \cdot (T/30)^{11} + M_{1} \cdot (T/30)^{12} + N_{1} \cdot (T/30)^{13}$$
(1)

$$lnC_{p}^{o} = A_{1} + B_{1} \cdot ln(T/30) + C_{1} \cdot ln^{2}(T/30)^{2} + D_{1} \cdot ln^{3}(T/30)^{3} + E_{1} \cdot ln^{4}(T/30)^{4} + F_{1} \cdot ln^{5}(T/30)^{5} + G_{1} \cdot ln^{6}(T/30)^{6} + H_{1} \cdot ln^{7}(T/30)^{7} + I_{1} \cdot ln^{8}(T/30)^{8} + J_{1} \cdot ln^{9}(T/30)^{9} + K_{1} \cdot ln^{10}(T/30)^{10}$$

$$(2)$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений  $C_p^o$  от сглаженной кривой  $C_p^o = f(T)$  не превышало  $\pm 0.15\%$  в температурном интервале T = (6 - 40) K,  $\pm 0.075\%$  при T = (40 - 80) K и  $\pm 0.050\%$  при T = (80 - 347) K. Экспериментальные значения молярной теплоемкости KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) в диапазоне от T = 6 K до T = 347 K и усреднение  $C_p^o = f(T)$  представлены на рис. III.13. Теплоемкость  $C_p^o$  данного вещества в интервале T = (7 - 347) K постепенно увеличивается с повышением температуры и не проявляет какихлибо особенностей.

Из экспериментальных значений  $C_p^{\circ}$  в температурном диапазоне T = (25 - 50) К было оценено значение величины фрактальной размерности D KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>). Согласно фрактальной теории теплоемкости [107], D

является наиболее важным параметром, определяющим характер гетеродинамики структуры вещества. Для веществ в твердой фазе с цепочечной  $C^{o}_{p}$ структурой отношение к Τ при более низких температурах пропорционально  $T^1$ , для слоистой структуры –  $T^2$ , для пространственной структуры –  $T^3$ . Во фрактальной теории теплоёмкости показатель степени Tобозначается D и называется фрактальной размерностью. Значение D было определено из уравнения (3) [108]:

$$C_{v} = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^{D}$$
(3)

где N – количество атомов на формульную единицу, k – константа Больцмана,  $\gamma(D + 1) - \gamma$ -функция,  $\xi(D + 1) - \xi$ -функция Римана и  $\theta$ max – характеристическая температура.

Как следует из работы [107], *D* можно оценить из экспериментальных значений температурной зависимости теплоемкостей по наклону соответствующих прямолинейных участков графика  $\ln C_v$  от  $\ln T$ . Можно предположить, что при T < 50 К  $C_p^o = C_v$ . Из графика зависимости  $\ln C_v$  от  $\ln T$  и уравнения (3) было определено, что для KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) в диапазоне T = (25 - 50) К, D = 2.5,  $\theta_{max} = 244.9$  К. При этих значениях *D* и  $\theta_{max}$  уравнение (3) воспроизводит экспериментальные значения  $C_p^o$  в указанном температурном диапазоне с погрешностью  $\pm 0.48\%$ .

Полученное значение *D* указывает на слоисто-каркасную структуру KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) [108-111]. Это согласуется со структурными данными - KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) имеет квазислойную структуру, которая была описана выше.

Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. III.13) КNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) значения  $C_p^{\circ}$  были экстраполированы от начальной температуры измерения (приблизительно T = 6 K) до T = 0 K с помощью дебаевской функцией теплоемкости [112]:

$$C_p^{\circ} = \mathbf{n}D(\theta_D/T), \quad (4)$$

где D – символ функции Дебая, n = 3 и  $\theta_D$  (KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>)) = 105.6 K – специально выбранные параметры [112].


**Таблица III.11.** Термодинамические функции кристаллического KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>); M = 878.8731 г·моль<sup>-1</sup>,  $p^{\circ} = 0.1$  МПа

<i>T</i> (K)	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$	$S^{\circ}(T)$	$-\left[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)\right]$
	$(Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1})$	(кДж·моль <sup>-1</sup> )	$(Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1})$	(кДж·моль <sup>-1</sup> )
0	0	0	0	0
5	0.2063	0.0002579	0.0688	0.00008598
10	1.604	0.004078	0.5451	0.001374
15	5.526	0.02066	1.833	0.006834
20	12.56	0.06451	4.310	0.02169
25	22.30	0.1508	8.120	0.05217
30	34.32	0.2916	13.22	0.1050
35	47.04	0.4948	19.46	0.1863
40	60.24	0.7628	26.60	0.3011
45	73.78	1.098	34.47	0.4535
50	87.48	1.501	42.95	0.6469
60	114.8	2.513	61.33	1.167
70	141.5	3.795	81.04	1.879
80	167.2	5.340	101.6	2.791
90	192.1	7.137	122.8	3.912
100	216.0	9.178	144.3	5.247
110	239.2	11.45	165.9	6.798
120	261.4	13.96	187.7	8.566
130	282.6	16.68	209.5	10.55
140	302.6	19.61	231.1	12.76
150	321.5	22.73	252.7	15.17
160	339.3	26.03	274.0	17.81
170	356.3	29.51	295.1	20.65
180	372.6	33.16	315.9	23.71
190	388.4	36.96	336.5	26.97
200	403.8	40.92	356.8	30.44
210	418.8	45.04	376.9	34.11
220	433.4	49.30	396.7	37.97
230	447.3	53.70	416.3	42.04
240	460.6	58.24	435.6	46.30
250	473.2	62.91	454.6	50.75
260	485.4	67.70	473.4	55.39
270	497.3	72.62	492.0	60.22
273.15	501.0	74.19	497.8	61.78
280	509.0	77.65	510.3	65.23
290	520.5	82.80	528.3	70.42

<i>T</i> (K)	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$	$S^{\circ}(T)$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$
	$(Дж \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$	(кДж·моль <sup>-1</sup> )	$(Дж \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$	(кДж·моль <sup>-1</sup> )
298.15	529.7	87.08	542.9	74.79
300	531.8	88.06	546.2	75.80
310	542.7	93.43	563.8	81.35
320	553.3	98.91	581.2	87.07
330	563.8	104.5	598.4	92.97
340	574.0	110.2	615.4	99.04
347	579.6	114.2	627.1	103.4

Таблица III.11. продолжение

Таблица III.12. Коэффициенты сглаживающих полиномов для описания теплоемкости KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>)

<i>T</i> (K)	6-30	27-350
тип полинома	2	1
А	3.5389546	-45.536699
В	2.3053127	132.21232
С	-1.9235680	-149.51407
D	-20.063370	171.85847
Е	-102.81357	-106.30761
F	-272.64912	39.726634
G	-421.24778	-9.4032113
Н	-393.76538	1.3992764
Ι	-219.27086	-0.11883080
J	-66.940694	$3.0261933 \cdot 10^{-3}$
K	-8.6259887	$4.5070435 \cdot 10^{-4}$
L		$-5.1930500 \cdot 10^{-5}$
М		$2.2650584 \cdot 10^{-6}$
Ν		$-3.7895666 \cdot 10^{-8}$

Уравнение (4) с указанными выше параметрами описывает экспериментальные значения  $C_p^{o}$  изучаемого соединения в интервале T = (6 - 11) К с относительной стандартной погрешностью ± 1.0%.

Для вычисления функций предполагалось, что уравнение (4) воспроизводит значения  $C_p^{\circ}$  KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) при T < 6 K с той же относительной стандартной погрешностью. Расчеты  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$  и  $S^{\circ}(T)$  –

 $S^{\circ}(0)$  были проведены путем численного интегрирования  $C_{p}^{\circ} = f(T)$  и  $C_{p}^{\circ} = f(\ln T)$ , соответственно. Значения функции Гиббса  $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$  определяли по энтальпии и энтропии при соответствующих температурах [113].

Согласно расчетам, относительная стандартная погрешность значений функции составляла  $\pm 2\%$  при T < 40 K,  $\pm 0.5\%$  при T = (40 - 80) K и  $\pm 0.2\%$  в диапазоне T = (80 - 347) K. Абсолютные энтропии KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) (табл. III.11) и соответствующих простых веществ K(кр), Na(кр), Ca(кр), Th(кр), Si(кр) и O<sub>2</sub>(г) [114-115] были использованы для расчета стандартной энтропии образования исследуемого соединения при T = 298.15 K:

 $\Delta_{\rm f} S^{\circ}(298.15, {\rm KNaCaThSi}_8{\rm O}_{20}, {\rm \kappa p}) = -1868.5 \pm 1.4 \ {\rm Дж} \cdot {\rm K}^{-1} \cdot {\rm моль}^{-1}.$ 

В результате данной работы изучены температурная зависимость изобарной теплоемкости, рассчитаны термодинамические функции и проведен анализ результатов для KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>). Полученные результаты коррелируют со структурными данными, изученными ранее. В области T = (6 - 347) К фазовых обнаружено было. переходов не однако при изучении термодинамических свойств фосфата  $KTh_2(PO_4)_3$ было зафиксировано аномальное изменение теплоемкости в диапазоне от 5.5 до 10 К, далее с повышением температуры значения  $C_{p}^{o}$  постепенно увеличиваются и кривая  $C_{p}^{o}$ f(T) не проявляет каких-либо особенностей (рис. III.14) [116].

Масса образца, загруженного в калориметрическую ампулу устройства БКТ-3.0, составляла 1.2466 г. В трех сериях эксперимента были получены 196 экспериментальных значений. Экспериментальные значения теплоемкости в интервале температур от 30 и 350 К были усреднены с помощью метода наименьших квадратов. Описание  $C_p^o = f(T)$  было осуществлено с помощью полиномиальных уравнений (5)-(6) зависимости теплоемкости от температуры.

$$C_{p}^{\circ} = A + B \cdot (T/30) + C \cdot (T/30)^{2} + D \cdot (T/30)^{3} + E \cdot (T/30)^{4} + F \cdot (T/30)^{5} + G \cdot (T/30)^{6} + H \cdot (T/30)^{7} + I \cdot (T/30)^{8} + J \cdot (T/30)^{9} + K \cdot (T/30)^{10}$$
(5)

$$C_{p}^{\circ} = A + B \cdot ln(T/30) + C \cdot ln^{2}(T/30) + D \cdot ln^{3}(T/30) + E \cdot ln^{4}(T/30) + F \cdot ln^{5}(T/30) + G \cdot ln^{6}(T/30) + H \cdot ln^{7}(T/30) + I \cdot ln^{8}(T/30) + J \cdot ln^{9}(T/30) + K \cdot ln^{10}(T/30) + L \cdot ln^{11}(T/30) + L$$

$$M \cdot ln^{12}(T/30) + N \cdot ln^{13}(T/30) + O \cdot ln^{14}(T/30) + P \cdot ln^{15}(T/30) + Q \cdot ln^{16}(T/30) + R \cdot ln^{17}(T/30) + S \cdot ln^{18}(T/30) + T \cdot ln^{19}(T/30) + U \cdot ln^{20}(T/30) + V \cdot ln^{21}(T/30) + W \cdot ln^{22}(T/30) + X \cdot ln^{23}(T/30)$$
(6)

Соответствующие коэффициенты (A, B, C и т.д.) приведены в таблице III.14. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений  $C_p^o$  от сглаженной кривой  $C_p^o = f(T)$  не превышало  $\pm 0.15\%$  в температурном интервале T = (5.5 - 40) K,  $\pm 0.075\%$  при T = (40 - 80) K и  $\pm 0.050\%$  при T = (80 - 350) K.

Из экспериментальных значений теплоемкости в диапазоне 20 – 50 К было определено значение фрактальной размерности *D* калий-торий ортофосфата по уравнению (3) и графику  $\ln C_v$  от  $\ln T$ : в диапазоне от 20 до 50 К, D = 3,  $\theta_{\text{max}} = 225.0$  К. С этими значениями *D* и  $\theta_{\text{max}}$  уравнение (3) воспроизводит экспериментальные значения в указанном температурном диапазоне с погрешностью  $\pm 1.19\%$ . Значение *D* указывает на каркасную структуру КTh<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [108, 117-119].

Температура перехода исследуемого образца  $T_{tr} = 6.7 \pm 0.2$  К оценивалась как температура максимального значения  $C_p^o$  в температурном интервале перехода. Изучение природы фазового перехода при столь низких температурах является сложной задачей, так как в литературе практически отсутствуют результаты изучения температурных зависимостей теплоемкости соединений тория при температурах жидкого гелия. Вероятно, фазовый переход связан с эффектом Кондо [120], который обнаружен на ряде соединений с лантаноидами и актиноидами в данной области температур.

Для расчета стандартных термодинамических функций полученные значения были экстраполированы, начиная с 5.5 К до 0 К графическим методом.



Рисунок III.14. Температурная зависимость теплоемкости KTh<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

<i>T</i> (K)	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$	$S^{\circ}(T)$	$-\left[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)\right]$
	(Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup> )	(кДж·моль⁻¹)	(Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup> )	(кДж∙моль⁻¹)
0	0	0	0	0
3	0.237	0	0.158	0.000158
4	0.316	0.0003	0.237	0.000356
5	0.395	0.0006	0.316	0.000632
6	0.4889	0.0009	0.3959	0.000988
7	0.5352	0.0014	0.4765	0.001425
8	0.4432	0.0024	0.5382	0.001947
9	0.3222	0.0028	0.5877	0.002503
10	0.3252	0.0032	0.6282	0.003119
15	2.606	0.0092	1.085	0.007061
20	6.715	0.032	2.364	0.01531
25	12.67	0.0801	4.489	0.03211
30	19.97	0.1607	7.405	0.06148
35	28.47	0.2809	11.10	0.1075
40	37.38	0.4459	15.49	0.1737
45	46.43	0.6557	20.42	0.2632
50	56.01	0.9106	25.78	0.3786
60	73.35	1.556	37.50	0.6941
70	91.89	2.382	50.20	1.132
80	109.4	3.390	63.63	1.701
90	125.4	4.565	77.46	2.406
100	140.0	5.893	91.44	3.250
110	153.5	7.362	105.4	4.235
120	166.2	8.961	119.3	5.358
130	178.0	10.68	133.1	6.621
140	189.2	12.52	146.7	8.020
150	199.8	14.46	160.1	9.554
160	209.9	16.51	173.3	11.22
170	219.6	18.66	186.4	13.02
180	229.0	20.90	199.2	14.95
190	238.2	23.24	211.8	17.00
200	247.3	25.67	224.3	19.18
210	256.0	28.18	236.5	21.49
220	264.2	30.79	248.6	23.91
230	271.8	33.47	260.6	26.46
240	278.6	36.22	272.3	29.12

**Таблица III.13.** Термодинамические функции кристаллического  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$ ; *М* = 788.0886 г/моль<sup>-1</sup>,  $p^\circ = 0.1$  МПа

<i>T</i> (K)	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$	$S^{\circ}(T)$	$-\left[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)\right]$
	$(Дж \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})$	(кДж·моль <sup>-1</sup> )	$(Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1})$	(кДж·моль <sup>-1</sup> )
250	284.7	39.04	283.8	31.90
260	290.3	41.91	295.0	34.80
270	295.7	44.84	306.1	37.80
273.15	297.5	45.78	309.5	38.77
280	301.3	47.83	317.0	40.92
290	307.4	50.87	327.6	44.14
298.15	312.6	53.40	336.2	46.85
300	313.9	53.98	338.2	47.47
310	320.4	57.15	348.6	50.91
320	326.3	60.38	358.8	54.44
330	330.7	63.67	368.9	58.08
340	334.2	66.99	378.9	61.82
350	340.5	70.36	388.6	65.66

Таблица Ш.13. продолжение

Таблица III.14. Коэффициенты сглаживающих полиномов для описания теплоемкости KTh<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

<i>T</i> (K)	5.5-15	15-50	50-350
тип полинома	2	2	1
A / M	-88.181526	19.966534 / 92908589	648.16860
B / N	-933.94846	47.390713 / 27374876	-1473.2155
C / O	-3796.0697	5.2606646 / -353983574	1450.9871
D / P	-8470.4286	77.038720 / -82233415	-774.78759
E / Q	-11641.692	3330.5643 / 867818052	259.47111
F / R	-10234.411	-1558.7115 / 112159377	-57.311466
G / S	-5741.1738	-104032.43 / -1323742560	8.4718839
H / T	-1975.5016	-1892.9819 / 7877582.8	-0.82848752
I / U	-376.78494	1664722.2 / 1144670045	5.1354587·10 <sup>-2</sup>
J / V	-30.138072	379831.31 / -191035116	$-1.8245904 \cdot 10^{-3}$
K / W		-15703581 / -429395586	$2.8264521 \cdot 10^{-5}$
L / X		-4743830.4 / 149286345	

Абсолютные энтропии калий-торий ортофосфата (табл. III.14) и соответствующих простых веществ K(кр), Th(кр), P(кр) и O<sub>2</sub>(г) были использованы для расчета стандартной энтропии образования исследуемого

соединения при T = 298.15 К:

 $\Delta_{\rm f}$ S°(298.15, KTh<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, кр) = -1186.3 1.4 Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Таким образом, были изучены термодинамические свойства двух торийсодержащих соединений. Наблюдаемый эффект на кривой температурной зависимости изобарной теплоемкости  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$  при  $T_{tr} = 6.7 \pm 0.2$  К отсутствует на синтетическом аналоге минерала туркестанита KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), что является необычным явлением.

### III.2. Результаты исследования нитратных комплексов тория

#### III.2.1. Синтез

Для получения нитратоторатов одновалентных элементов использовали растворные методы синтеза. Золь-гель метод и твердофазный синтез при высоких температурах в случае синтеза сложных нитратов тория не применимы, так как исходные реактивы имеют низкую термическую стабильность, что приводит к их распаду при нагревании с выделением оксидов азота. Гидротермальный метод и синтез по реакциям ионного обмена в данном случае более трудоемки и энергозатратны, чем выбранные методики, описанные в п. II.1.

Следует отметить, что пентанитратотораты лития, рубидия и цезия получить не удалось. В результате кристаллизации из растворов, содержащих Rb и Cs, образовывались гексанитратные комплексы.

#### III.2.2. Изучение кристаллической структуры

По методикам синтеза, изложенным в разделе II.3.3 и III.2.1, были получены монокристаллы пентанитратоторатов аммония, натрия и калия. Это позволило провести работу по расшифровке кристаллических структур данных соединений методом PCA. Все данные по характеристике экспериментов, результаты уточнения структур, а также координаты атомов, основные длины связей и валентные углы представлены в табл. III.15-17.

Структуры соединений NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O (пр. гр.  $P2_12_12_1$ ), NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O (пр. гр.  $P2_1/n$ ), NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O (пр. гр. *Ccca*), α-NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O (пр. гр.  $P2_1/n$ ) и K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O (пр. гр.  $P\overline{1}$ ) имеют схожее строение. Основой являются анионные комплексы тория состава [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, образующие слои, которые связаны катионами и молекулами воды путем cat<sup>+</sup>-O(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) взаимодействий. В качестве примера на рис. III.15 изображена структура NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O.



**Рис. III.15.** Фрагмент структуры  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ . Желтым обозначены икосаэдры  $ThO_{12}$ , красным - треугольные группы  $NO_3$ , зеленые сферы – катионы  $NH_4^+$ , синие сферы - молекулы воды.

Координационный полиэдр атома тория представляет собой искаженный икосаэдр, содержащий двенадцать атомов кислорода: пяти бидентатно координированных нитратных-групп и двух молекул воды. Искажение икосаэдра обусловлено тем, что связь торий - кислород молекул воды значительно короче связей торий - кислород нитратных групп. Соединения являются мононуклеарными, аммония И натрия как И представитель калийсодержащих пентанитратоторатов с формулой  $KTh(NO_3)_5 \cdot 2H_2O$ , [41]. Однако пентанитратоторат с изученный ранее катионом калия. исследованный в данной диссертационной работе, имеет удвоенную формулу: комплексы тория имеют одинаковый состав, а атомы калия неэквиваленты из-за различного координационного окружения (рис. III.16) [121]. В асимметричной (независимой) части ячейки K(1) координирован 4-мя молекулами воды, а атом K(2) содержит в своем координационном окружении лишь одну молекулу H<sub>2</sub>O. При анализе кристаллической упаковки выявлено, что координационное число атомов калия различно: атом K(1) имеет KЧ = 8 и координирован 4-мя кислородами H<sub>2</sub>O и 4-мя кислородами групп NO<sub>3</sub>, а в координационную сферу атома K(2) входят 3 кислорода молекул H<sub>2</sub>O и 6 кислородов групп NO<sub>3</sub> (KЧ = 9). Длины связей K(1) –O(H<sub>2</sub>O) и K(2)–O(H<sub>2</sub>O) составляют 2.801(5) – 2.981(5) Å (в среднем 2.877 Å) и 2.706(4) – 3.263(4) Å (в среднем 3.011 Å), длины связей K(1)–O(NO<sub>3</sub>) и K(2)–O(NO<sub>3</sub>) равны 2.706(4) – 2.943(4) Å (в среднем 2.866 Å) и 2.795(4) – 3.114(5) Å (в среднем 2.895 Å).



**Рис. III.16.** Фрагмент кристаллической структуры K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны.

Отличия в окружении катионов калия приводит к искажению анионных комплексов тория, которые также демонстрируют некоторые различия между собой: длины связей Th(1)–O и Th(2)–O варьируются в различных диапазонах значений и составляют соответственно 2.448(4) – 2.635(4) Å (в среднем 2.564 Å) и 2.439(4) – 2.618(4) Å (в среднем 2.564 Å), длины связей N-O в нитратных группах равны 1.201(6) – 1.289(6) Å (в среднем 1.254 Å). Очевидно, средние длины связей Th–O и N–O в комплексах  $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$  остаются постоянными, а многогранники имеют одинаковый объем.

В кристаллической упаковке  $\text{KTh}(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [41] вокруг каждого анионного комплекса  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$  расположены 7 ближайших катионов калия. Эти ближайшие катионы калия координируются по-разному к данному катионному комплексу: как правило, через атомы кислорода групп  $\text{NO}_3^{-}$ , а также включая кислород одной молекулы воды O7 (рис. III.17).



**Рис. III.17.** Фрагмент кристаллической структуры KTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O [41]. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Таким образом, если рассматривать координационное окружение атома калия, его КЧ составляет 10. Интересно, что данное значение КЧ является максимальным для катионов в пентанитратах тория. Длины связей Th–O с атомами O(H<sub>2</sub>O) составляют 2.453(2) и 2.551(2) Å, тогда как длины связей Th–O(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) колеблются от 2.531(2) до 2.661(2) Å (в среднем Th–O составляет 2.566 Å). Данное значение незначительно больше (на 0.002 Å) значения усредненных расстояний Th–O в K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O, что демонстрирует отсутствие влияния на строение анионного комплекса тория наличия или отсутствия сольватных молекул воды в кристалле, а также различий в координационном окружении катиона калия.

При сравнении  $K_2Th_2(NO_3)_{10} \cdot 15H_2O$  с  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$  видно, что расстояния катион-кислород в соединении с аммонием значительно больше:  $N(NH_4^+)-O(NO_3^-)$  и  $N(NH_4^+)-O(H_2O)$  варьируются в диапазоне 3.062(4) - 5.527(5) Å и 4.186(5) - 5.230(5) Å, соответственно. Увеличение расстояния  $(NH_4^+)-O(NO_3^-)$  в кристалле пентанитратотората аммония обусловлено более слабым взаимодействием катион-кислород по сравнению с комплексом калия, так как катион аммония связан с кислородами воды и нитратных групп посредством водородных связей.

Для понимания механизмов структурных перестроек время BO обезвоживания была проведена «мягкая» дегидратация нонагидрата в  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$ . В пентагидрат соответствии c полученными кристаллографическими данными, наблюдается увеличение симметрии элементарной ячейки (табл. III.15). Несмотря на это, при анализе полученных «напряжения» соединений можно выявить значительные В структуре пентагидрата. Наблюдается существенная разница в длинах связей Th-O(H<sub>2</sub>O): 2.436(3) и 2.438(3) Å в NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O, 2.407(3) и 2.493(3) Å в  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$ , при этом нитратные группы последнего разупорядочены по двум положениям и имеют заселенности 0.491 и 0.509.

Так как изучение кристаллической упаковки водно-аммониевых комплексов пентанитрата тория выявило наличие множества межмолекулярных

контактов, включая водородные связи, основное внимание уделялось анализу наиболее укороченных контактов. Двумерные цепочки комплексов  $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$  формируются посредством укороченных водородных связей с участием атомов водорода координированной воды и кислорода NO<sub>3</sub>-лиганда H1SA...O5' и H1SA...O15, длины которых составляют соответственно 1.93(4) и 1.87(2) Å (рис. III.18).



**Рис. III.18.** Фрагмент кристаллической структуры NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Сольватные молекулы воды не показаны.

Сольватные молекулы воды и катион аммония участвуют в формировании трехмерного каркаса комплексов  $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$  в кристалле. Посредством наиболее укороченных водородных связей сольватные молекулы воды и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> связывают двумерные цепочки комплексов друг с другом через атомы кислорода NO<sub>3</sub>-групп (O3, O7, O4 и O4') и координированной воды (H2SB и O2S) (рис. III.19). Длины водородных связей H(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)...O изменяются

в интервале 1.80(3) – 2.06(4) Å, а длины водородных связей H(H<sub>2</sub>O)...O(NO<sub>3</sub>) и H(H<sub>2</sub>O)...O(H<sub>2</sub>O) равны соответственно 1.99(4), 1.995(16) и 1.81(2), 2.03(3) Å.



**Рис. III.19.** Фрагмент кристаллической структуры NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Сольватные молекулы воды не показаны.



**Рис. III.20.** Фрагмент кристаллической структуры NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Сольватные молекулы воды не показаны.

Также, как и в предыдущем комплексе  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$ , в структуре  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$  наблюдается аналогичная ситуация с множеством межмолекулярных взаимодействий, приводящих к образованию трехмерных цепочек (каркаса) из анионных комплексов тория (рис. III.20). Анализ наиболее укороченных контактов показал, что анионные комплексы  $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$  связаны друг с другом в одномерные цепочки посредством сольватных молекул воды и катиона аммония. Длины водородных связей между сольватными  $H_2O$  и  $NH_4^+$  составляют диапазон значений 1.774(14) - 1.814(5) Å. Длины водородных связей с участием атомов водорода координированной воды H1SA...O8S и H2SA...O7S короче и равны соответственно 1.697(4) и 1.724(12) Å.

Как было отмечено выше, анионные комплексы тория в  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$  образуют слои, между которыми расположены сольватные молекулы воды и катионы аммония в виде двух загзагообразных лент. Это подробно показано на рис. III.21-22.



**Рис. III.21.** Фрагмент кристаллической структуры NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O в проекции на плоскость *a*O*c*. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.



**Рис. III.22.** Фрагмент кристаллической структуры NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O в проекции на плоскость *b*0*c*. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.



**Рис. III.23.** Фрагмент кристаллической структуры NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O в проекции на плоскость (*a*+*bc*). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

90

Если расположить кристаллическую упаковку под углом в плоскости (a+bc), то видно, что анионные комплексы тория в кристалле укладываются в «стопки», направленные перпендикулярно данной проекции (рис. III.23). Данные «стопки» формируют парные слои, которые сдвинуты друг относительно друга примерно на половину расстояния между «стопками». Из данной картины видно, что между парами слоев  $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$  и внутри парного слоя наблюдается различное расположение катионов и сольватных молекул воды. При дегидратации происходит выравнивание анионных комплексов тория друг относительно друга в плоскости *b*0*c* (рис. III.24), а в межслоевом пространстве  $NH_4^+$  и молекулы воды формируют одиночную зигзагообразную ленту в плоскости *a*0*b* (рис.III.25).



**Рис. III.24.** Фрагмент кристаллической структуры  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$  в проекции на плоскость *b*0*c*. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.



**Рис. III.25.** Фрагмент кристаллической структуры NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O в проекции на плоскость *a*Ob. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Расстояния между слоями ториевых комплексов в  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$  примерно 7.3 Å, в  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$  около 6 Å. Очевидно, что данное различие обусловлено значительно бо́льшим количеством сольватных молекул воды в структуре первого пентанитратотората аммония по сравнению со вторым. **Таблица III.15.** Кристаллические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структур для пентанитратов тория с катионами аммония, натрия и калия

Химическая формула	NH <sub>4</sub> Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$	NaTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·6.5H <sub>2</sub> O
М, г/моль	650.21	722.27	682.18
Сингония, пр. гр., Z	Орторомбическая, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , 4	Моноклинная, <i>P2<sub>1</sub>/n</i> , 4	Орторомбическая, Ссса, 8
<i>a,b,c</i> , Å	8.7039(4), 11.9985(6), 16.3531(8)	10.5476(5), 14.0444(7), 15.5287(8)	13.3430(6), 14.1534(6), 20.6155(10)
<i>α, β, γ</i> , °	90, 90, 90	90, 109.4999(7), 90	90, 90, 90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1707.82(14)	2168.40(19)	3893.2(3)
Размер кристалла	0.450×0.080×0.030	0.190×0.090×0.050	0.412×0.318×0.094
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.529	2.212	2.328
$\mu$ , MM <sup>-1</sup>	8.848	6.993	7.792
$F_{(000)}$	1224	1384	2568
$2\theta_{\rm max}, \circ$	35.998	27.998	26.369
Общее количество отражений	33832	20465	13228
Независимых отражений (R <sub>int</sub> )	8071 [R <sub>int</sub> = 0.0456]	5237 [ $R_{int} = 0.0314$ ]	$1987[R_{int} = 0.0389]$
R-фактор [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	$R_1 = 0.0259, wR_2 = 0.0603$	$R_1 = 0.0246, wR_2 = 0.0545$	$R_1 = 0.0381, wR_2 = 0.0845$
R-фактор (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0268, wR_2 = 0.0607$	$R_1 = 0.0330, wR_2 = 0.0573$	$R_1 = 0.0561, wR_2 = 0.0928$
GOF	1.062	1.014	1.131
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min}  ({\rm e \ \AA^{-3}})$	3.852 / -2.401	1.843 / -1.059	0.921 / -0.682

Таблица III.15. продолжение

Химическая формула	$\alpha$ -NaTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·9H <sub>2</sub> O	$\beta$ -NaTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·9H <sub>2</sub> O	$K_{2}Th_{2}(NO_{3})_{10} \cdot 15H_{2}O$
М, г/моль	727.22	727.22	1432.62
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i> , 4	Орторомбическая, Стта, 4	Триклинная, <i>Р</i> 1, 2
<i>a,b,c</i> , Å	9.6807(3), 13.8600(4), 15.1275(5)	13.1682(9), 13.9236(10), 10.3025(7)	10.3068(9), 13.1642(11), 13.9605(12)
α, β, γ, °	90, 106.8240(10), 90	90, 90, 90	95.276(2), 90.425(2), 92.749(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1942.85(10)	1889.0(2)	1883.8(3)
Размер кристалла, мм	0.328×0.208×0.107	0.270×0.190×0.120	0.300×0.250×0.150
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.486	2.557	2.526
$\mu$ , MM <sup>-1</sup>	7.825	8.048	8.257
$F_{(000)}$	1384	1384	1356
$2\theta_{\rm max}, \circ$	29.998	29.971	28.998
Общее количество отражений	25230	12197	23503
Независимых отражений (R <sub>int</sub> )	5662 [ $R_{int} = 0.0333$ ]	$1479[R_{int} = 0.0327]$	9783 [R <sub>int</sub> = 0.0389]
R-фактор [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	$R_1 = 0.0181, wR_2 = 0.0405$	$R_1 = 0.0184, wR_2 = 0.0427$	$R_1 = 0.0379, wR_2 = 0.0949$
R-фактор (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0230, wR_2 = 0.0419$	$R_1 = 0.0217, wR_2 = 0.0443$	$R_1 = 0.0404, wR_2 = 0.0963$
GOF	1.044	1.036	1.073
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min}  ({\rm e}  {\rm \AA}^{-3})$	0.772 / -1.476	1.433 / -1.193	3.782 / -3.587

Атом	X	У	Z	U <sub>экв</sub>	Атом	Х	у	Z	U <sub>экв</sub>
$NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$									
Th(1)	-4112(1)	-267(1)	-52(1)	10(1)	O(14)	-1623(10)	561(5)	-670(5)	14(1)
N(1)	-4067(13)	-104(7)	-1881(4)	16(1)	O(15)	-1370(9)	-1137(6)	-237(6)	14(1)
N(2)	-7334(10)	-293(17)	-722(4)	14(1)	O(1')	-4272(11)	-226(8)	2520(4)	26(2)
N(3)	-6276(11)	-433(9)	1399(6)	16(2)	O(2')	-3577(11)	-1046(7)	1380(5)	18(2)
N(4)	-2074(10)	-423(10)	1467(5)	14(2)	O(3')	-4706(11)	549(6)	1341(4)	15(1)
N(5)	-795(12)	-307(15)	-600(4)	12(1)	O(4')	504(9)	-257(11)	750(4)	18(1)
N(1')	-4164(11)	-240(7)	1783(4)	17(1)	O(5')	-1388(8)	-1083(6)	127(5)	14(1)
N(2')	-808(11)	-235(15)	517(4)	12(1)	O(6')	-1714(10)	561(6)	633(4)	14(1)
N(3')	-1998(9)	-248(13)	-1546(4)	15(1)	O(7')	-1130(9)	-268(12)	-2126(4)	24(2)
N(4')	-6157(9)	-237(12)	-1558(5)	17(1)	O(8')	-2075(10)	580(6)	-1064(5)	18(2)
N(5')	-7391(10)	-357(13)	558(5)	16(2)	O(9')	-2934(12)	-1051(8)	-1382(5)	18(2)
O(1)	-4136(13)	-52(7)	-2623(4)	23(2)	O(10')	-6987(9)	-216(12)	-2159(4)	24(2)
O(2)	-4574(11)	659(7)	-1417(5)	16(1)	O(11')	-5320(11)	584(7)	-1339(5)	16(1)
O(3)	-3475(12)	-948(8)	-1521(6)	17(2)	O(12')	-6094(12)	-1098(8)	-1096(6)	19(2)
O(4)	-8576(9)	-307(13)	-1055(5)	19(1)	O(13')	-8650(11)	-357(12)	911(5)	22(2)
O(5)	-6404(14)	-1126(9)	-813(7)	23(2)	O(14')	-6888(8)	469(5)	159(5)	17(1)
O(6)	-6871(8)	485(6)	-283(5)	14(1)	O(15')	-6471(10)	-1204(6)	612(6)	15(1)
O(7)	-7102(11)	-442(11)	1993(5)	30(3)	O(1S)	-4010(4)	-2342(3)	-114(3)	20(1)

Таблица III.16. Координаты (×10<sup>4</sup>) и изотропные тепловые параметры (Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>) атомов в кристаллической структуре

пентанитратов тория с катионами аммония, натрия и калия

95

Таблица III.16. продолжение

Атом	Х	У	Z	U <sub>экв</sub>	Атом	Х	У	Z	$U_{_{\Im KB}}$
O(8)	-5417(11)	412(7)	1256(5)	15(1)	O(2S)	-4129(4)	1738(2)	-3(2)	20(1)
O(9)	-6150(11)	-1230(8)	902(6)	19(2)	O(3S)	-4106(8)	2927(3)	1397(3)	29(1)
O(10)	-1187(9)	-519(7)	2044(5)	18(2)	O(4S)	-4048(9)	3018(3)	-1367(3)	33(1)
O(11)	-2113(9)	455(6)	1024(4)	14(1)	O(5S)	-8490(6)	-2192(5)	-2573(4)	41(1)
O(12)	-2985(11)	-1201(8)	1268(5)	17(2)	N(1S)	-3519(7)	-2682(5)	-2621(4)	37(2)
O(13)	530(9)	-318(12)	-859(4)	19(1)					
		·	]	NH <sub>4</sub> Th(N	$O_3)_5 \cdot 9H_2O$				
Th(1)	9945(1)	8636(1)	-2481(1)	12(1)	N(2)	9192(3)	10696(2)	-2350(2)	15(1)
O(1)	8136(3)	8270(2)	-1728(2)	25(1)	N(3)	12367(3)	9863(2)	-2437(2)	17(1)
O(2)	7396(3)	8974(2)	-3039(2)	26(1)	N(4)	12258(3)	7427(2)	-2663(2)	16(1)
O(3)	5997(3)	8624(2)	-2322(3)	34(1)	N(5)	9065(3)	6589(2)	-2567(2)	20(1)
O(4)	9338(3)	10106(2)	-1687(2)	20(1)	N(1S)	11406(4)	7903(2)	-5699(2)	23(1)
O(5)	9360(3)	10348(2)	-3057(2)	21(1)	O(1S)	9041(3)	8749(2)	-4140(2)	19(1)
O(6)	8917(3)	11530(2)	-2299(2)	21(1)	O(2S)	10921(3)	8526(2)	-822(2)	20(1)
O(7)	11970(3)	9830(2)	-1754(2)	20(1)	O(3S)	15559(12)	7828(9)	-4747(7)	43(3)
O(8)	11633(3)	9412(2)	-3145(2)	21(1)	O(3S')	15569(10)	7608(7)	-4474(6)	24(2)
O(9)	13378(3)	10287(2)	-2437(2)	24(1)	O(4S)	10337(3)	4428(2)	-5607(2)	26(1)
O(10)	12299(3)	7888(2)	-1948(2)	21(1)	O(5S)	13327(3)	6701(2)	-4552(2)	32(1)
O(11)	11139(3)	7446(2)	-3306(2)	21(1)	O(6S)	11979(3)	9694(2)	-4841(2)	28(1)
O(12)	13239(3)	6999(2)	-2712(2)	23(1)	O(7S)	12977(3)	4913(2)	-5352(2)	24(1)
O(13)	10010(3)	6917(2)	-1888(2)	25(1)	O(8S)	9213(2)	7336(1)	-5232(1)	27(1)

Таблица III.16. продолжение

Атом	Х	У	Z	$U_{_{\Im KB}}$	Атом	Х	У	Z	$U_{_{\Im KB}}$
O(14)	8518(3)	7174(2)	-3207(2)	23(1)	O(9S)	14771(6)	9537(1)	-4271(3)	32(1)
O(15)	8712(3)	5763(2)	-2598(2)	28(1)	O(9S')	14663(2)	10134(8)	-4162(6)	49(4)
N(1)	7129(3)	8627(2)	-2362(3)	23(1)	O(9S")	14545(10)	10486(8)	-4430(10)	44(5)
		·	1	NaTh(NO	$_{3})_{5} \cdot 6.5 H_{2}O$				
N(1)	2354(4)	2040(4)	3336(3)	34(1)	O(5)	2500	0	1702(4)	66(3)
N(2)	2500	0	2282(4)	43(2)	O(6)	1735(4)	177(4)	2616(3)	68(2)
N(3)	2311(6)	1198(5)	4977(3)	47(2)	O(7)	0	1406(3)	2500	58(2)
O(1)	4341(4)	161(3)	3758(1)	42(1)	O(8)	-523(6)	1310(6)	4126(4)	94(3)
O(1W)	5409(7)	1551(7)	3196(7)	53(3)	O(9A)	3080(30)	790(30)	4840(20)	48(2)
O(2A)	1606(5)	1618(5)	3613(4)	28(2)	O(9B)	3066(5)	1276(6)	4602(4)	48(2)
O(2B)	1683(17)	1489(15)	3283(12)	28(2)	O(10)	2246(6)	1635(5)	5486(3)	85(2)
O(3)	2306(5)	2865(4)	3167(3)	51(2)	O(11)	1629(5)	694(5)	4780(3)	75(2)
O(2W)	0	2500	5144(2)	47(4)	Na(1)	0	2500	3390(3)	62(1)
O(4)	3134(4)	1580(4)	3288(4)	67(2)	Th(1)	2500	0	3776(1)	27(1)
			C	α-NaTh(N	$(O_3)_5 \cdot 9H_2O$				
Th(1)	9089(1)	2444(1)	11360(1)	8(1)	O(15)	7661(2)	859(1)	11270(1)	13(1)
Na(1)	11910(1)	-191(1)	12982(1)	17(1)	N(1)	7266(3)	2326(1)	12679(2)	20(1)
O(1)	6558(3)	2338(1)	13226(2)	34(1)	N(2)	8377(2)	4468(1)	11805(1)	12(1)
O(2)	8565(2)	2041(1)	12888(1)	17(1)	N(3)	10499(2)	3856(1)	10327(1)	13(1)
O(3)	6737(2)	2615(1)	11848(1)	19(1)	N(4)	10819(2)	1337(1)	10313(1)	13(1)
O(4)	8163(2)	5308(1)	11956(1)	18(1)	N(5)	8707(2)	336(1)	11733(1)	12(1)

Таблица III.16. продолжение

Атом	Х	у	Z	$U_{_{\Im KB}}$	Атом	Х	У	Z	$U_{_{\Im KB}}$
O(5)	9146(2)	3912(1)	12424(1)	13(1)	O(1S)	6982(2)	2421(1)	9977(1)	18(1)
O(6)	7852(2)	4089(1)	11018(1)	13(1)	O(2S)	11279(2)	2535(1)	12681(1)	14(1)
O(7)	11131(2)	4364(1)	9915(1)	20(1)	O(3S)	9446(2)	3516(1)	14625(1)	51(1)
O(8)	10803(2)	3865(1)	11204(1)	13(1)	O(4S)	11232(3)	751(2)	14124(1)	29(1)
O(9)	9493(2)	3284(1)	9909(1)	15(1)	O(5S)	11148(2)	-1675(1)	13455(2)	32(1)
O(10)	11515(2)	881(1)	9914(1)	22(1)	O(6S)	12537(2)	-746(1)	11630(1)	16(1)
O(11)	11398(2)	1907(1)	10986(1)	13(1)	O(7S)	13422(2)	1186(1)	12923(1)	20(1)
O(12)	9444(2)	1282(1)	10108(1)	14(1)	O(8S)	10544(2)	5686(2)	13616(2)	32(1)
O(13)	8553(2)	-491(1)	11944(1)	19(1)	O(9S)	8879(4)	1457(4)	14741(3)	45(1)
O(14)	9943(2)	752(1)	11973(1)	13(1)	O(9S')	9074(8)	761(6)	14749(5)	26(2)
			ĺ	B-NaTh(N	$(O_3)_5 \cdot 9H_2O$				
Th(1)	0	2500	2528(1)	11(1)	O(4)	805(4)	1826(3)	4610(4)	32(1)
Na(1)	1864(3)	2500	2564(5)	37(1)	O(4')	652(4)	1232(3)	4126(4)	33(1)
O(1S)	1840(1)	2774(4)	2434(13)	42	O(5)	0	2500	-1621(4)	35(1)
N(1)	0	4570(2)	1648(3)	28(1)	O(6)	766(3)	2241(2)	231(3)	22(1)
N(2)	0	1287(2)	4938(3)	44(1)	O(2S)	3021(1)	1137(2)	3261(5)	52(2)
N(3)	0	2500	-444(4)	24(1)	O(3S)	3051(2)	911(10)	2198(1)	75(5)
O(1)	0	5410(2)	1311(3)	48(1)	O(4S)	2859(1)	905(4)	1288(5)	27(2)
O(2)	-685(3)	4058(3)	1477(4)	24(1)	O(5S)	2547(12)	1136(5)	-10(20)	38(2)
O(2')	-851(3)	4152(3)	2193(5)	22(1)	O(6S)	2480(11)	-26(4)	1712(1)	42(1)
O(3)	0	867(3)	5969(3)	74(2)	O(7S)	2550(30)	17(8)	4615(2)	74(4)

Таблица III.16. продолжение

Атом	Х	У	Z	$U_{_{\Im KB}}$	Атом	Х	у	Z	$U_{_{\Im KB}}$
$K_2Th_2(NO_3)_{10} \cdot 15H_2O$									
Th(1)	7396(1)	7537(1)	5226(1)	7(1)	O(27)	6450(4)	2575(3)	12615(3)	16(1)
Th(2)	7720(1)	2439(1)	9725(1)	7(1)	O(28)	9947(4)	2933(3)	10542(3)	14(1)
K(1)	6155(1)	4637(1)	6871(1)	16(1)	O(29)	9069(4)	1488(3)	10876(3)	13(1)
K(2)	11309(1)	106(1)	12388(1)	20(1)	O(30)	11000(4)	1972(4)	11439(3)	22(1)
O(1)	9664(4)	7188(3)	4434(3)	14(1)	N(1)	9769(4)	8009(4)	4019(3)	14(1)
O(2)	8826(4)	8594(3)	4150(3)	13(1)	N(2)	9798(4)	7596(3)	6475(3)	11(1)
O(3)	10694(4)	8224(4)	3534(3)	22(1)	N(3)	4475(4)	7175(3)	5152(3)	10(1)
O(4)	9022(4)	6819(3)	6339(3)	13(1)	N(4)	6483(4)	7499(3)	3164(3)	11(1)
O(5)	9444(4)	8404(3)	6126(3)	11(1)	N(5)	6492(4)	7408(3)	7283(3)	10(1)
O(6)	10825(4)	7567(3)	6912(3)	19(1)	N(6)	6851(4)	2423(3)	7648(3)	10(1)
O(7)	5212(4)	6523(3)	4740(3)	12(1)	N(7)	10156(4)	2334(3)	8543(3)	11(1)
O(8)	5031(4)	7983(3)	5564(3)	12(1)	N(8)	4770(4)	2642(3)	9740(3)	11(1)
O(9)	3301(4)	7026(3)	5158(3)	16(1)	N(9)	6809(4)	2546(3)	11787(3)	10(1)
O(10)	7236(4)	6850(3)	3447(3)	12(1)	N(10)	10044(4)	2125(3)	10971(3)	13(1)
O(11)	6208(4)	8219(3)	3809(3)	12(1)	O(1S)	7202(4)	9403(3)	5539(3)	11(1)
O(12)	6058(4)	7453(3)	2355(3)	18(1)	O(2S)	7360(4)	550(3)	9509(3)	11(1)
O(13)	6344(4)	6656(3)	6633(3)	13(1)	O(3S)	7605(4)	5688(3)	4971(3)	13(1)
O(14)	7006(4)	8213(3)	6988(3)	11(1)	O(4S)	8032(4)	4296(3)	9864(3)	12(1)
O(15)	6162(4)	7352(3)	8101(3)	17(1)	O(5S)	8667(4)	4477(3)	6139(3)	19(1)
O(16)	6795(4)	3215(3)	8253(3)	12(1)	O(6S)	8702(4)	-22(3)	12615(3)	21(1)

1	Δ	n
T	υ	υ

Таблица III.16. продолжение

Атом	X	У	Z	$U_{_{\Im KB}}$	Атом	X	У	Z	U <sub>экв</sub>
O(12)	6058(4)	7453(3)	2355(3)	18(1)	O(2S)	7360(4)	550(3)	9509(3)	11(1)
O(13)	6344(4)	6656(3)	6633(3)	13(1)	O(3S)	7605(4)	5688(3)	4971(3)	13(1)
O(14)	7006(4)	8213(3)	6988(3)	11(1)	O(4S)	8032(4)	4296(3)	9864(3)	12(1)
O(15)	6162(4)	7352(3)	8101(3)	17(1)	O(5S)	8667(4)	4477(3)	6139(3)	19(1)
O(16)	6795(4)	3215(3)	8253(3)	12(1)	O(6S)	8702(4)	-22(3)	12615(3)	21(1)
O(17)	6534(4)	2431(3)	6814(3)	13(1)	O(7S)	5251(4)	-186(3)	8483(3)	16(1)
O(18)	7280(4)	1644(3)	7992(3)	11(1)	O(8S)	5167(4)	10062(3)	6542(3)	15(1)
O(19)	9459(4)	3104(3)	8586(3)	12(1)	O(9S)	10357(4)	5408(3)	7507(3)	22(1)
O(20)	9679(3)	1553(3)	8919(3)	10(1)	O(10S)	7995(4)	5508(3)	8425(3)	21(1)
O(21)	11234(4)	2343(3)	8185(3)	17(1)	O(11S)	4911(4)	4890(3)	8648(3)	18(1)
O(22)	5301(4)	1850(3)	9383(3)	12(1)	O(12S)	2712(4)	9221(3)	5790(3)	21(1)
O(23)	5567(3)	3377(3)	10071(3)	12(1)	O(13S)	7194(4)	-566(3)	11010(3)	16(1)
O(24)	3602(4)	2720(3)	9779(3)	16(1)	O(14S)	12280(4)	4460(3)	8490(3)	16(1)
O(25)	7553(4)	3237(3)	11486(3)	12(1)	O(15S)	6489(4)	4715(3)	3380(3)	21(1)
O(26)	6457(4)	1823(3)	11155(3)	12(1)					

Связь	d, Å	Связь	d, Å				
$NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$							
Th(1)-O(2S)	2.407(3)	N(4)-O(10)	1.225(11)				
Th(1)-O(1S)	2.493(3)	N(4)-O(12)	1.267(14)				
Th(1)-O(2)	2.525(8)	N(4)-O(11)	1.278(12)				
Th(1)-O(3')	2.532(7)	N(5)-O(13)	1.228(13)				
Th(1)-O(8)	2.555(8)	N(5)-O(15)	1.263(16)				
Th(1)-O(2')	2.565(8)	N(5)-O(14)	1.272(17)				
Th(1)-O(11')	2.565(8)	N(1')-O(1')	1.209(9)				
Th(1)-O(5)	2.568(12)	N(1')-O(2')	1.276(13)				
Th(1)-O(6')	2.568(8)	N(1')-O(3')	1.281(11)				
Th(1)-O(15')	2.581(8)	N(2')-O(4')	1.204(12)				
Th(1)-O(5')	2.582(7)	N(2')-O(6')	1.253(17)				
Th(1)-O(9')	2.583(9)	N(2')-O(5')	1.304(16)				
N(1)-O(1)	1.217(10)	N(3')-O(7')	1.213(10)				
N(1)-O(2)	1.268(11)	N(3')-O(8')	1.270(14)				
N(1)-O(3)	1.280(12)	N(3')-O(9')	1.289(16)				
N(2)-O(4)	1.210(11)	N(4')-O(10')	1.219(10)				
N(2)-O(6)	1.245(17)	N(4')-O(11')	1.276(15)				
N(2)-O(5)	1.295(19)	N(4')-O(12')	1.282(15)				
N(3)-O(7)	1.208(12)	N(5')-O(13')	1.239(12)				
N(3)-O(9)	1.260(14)	N(5')-O(14')	1.265(14)				
N(3)-O(8)	1.282(13)	N(5')-O(15')	1.297(16)				
	NH <sub>4</sub> Th(N	$NO_3)_5 \cdot 9H_2O$					
Th(1)-O(1S)	2.436(3)	O(3)-N(1)	1.216(4)				
Th(1)-O(2S)	2.438(3)	O(4)-N(2)	1.290(4)				
Th(1)-O(10)	2.566(3)	O(5)-N(2)	1.267(4)				
Th(1)-O(5)	2.568(3)	O(6)-N(2)	1.215(4)				
Th(1)-O(14)	2.573(3)	O(7)-N(3)	1.266(4)				
Th(1)-O(13)	2.576(3)	O(8)-N(3)	1.281(4)				
Th(1)-O(2)	2.579(3)	O(9)-N(3)	1.221(4)				
Th(1)-O(8)	2.579(2)	O(10)-N(4)	1.273(4)				
Th(1)-O(4)	2.592(2)	O(11)-N(4)	1.266(4)				
Th(1)-O(1)	2.601(3)	O(12)-N(4)	1.221(4)				
Th(1)-O(7)	2.653(3)	O(13)-N(5)	1.271(4)				
Th(1)-O(11)	2.665(3)	O(14)-N(5)	1.270(4)				
O(1)-N(1)	1.284(4)	O(15)-N(5)	1.214(4)				
O(2)-N(1)	1.273(4)						
$NaTh(NO_3)_5 \cdot 6.5H_2O$							
O(1)-Th(1)	2.468(6)	N(1)-O(2B)	1.19(2)				

**Таблица III.17.** Избранные длины связей в кристаллической структуре пентанитратов тория с катионами аммония. натрия и калия

Связь	d Å	Связь	d Å			
O(2A)-Th(1)	2.604(6)	N(1)-O(3)	1.221(7)			
O(2B)-Th(1)	2.58(2)	N(1)-O(4)	1.231(8)			
O(4)-Th(1)	2.593(6)	N(1)-O(2A)	1.296(9)			
O(6)-Th(1)	2.612(5)	N(1)-Th(1)	3.032(6)			
O(9A)-Th(1)	2.58(3)	N(2)-O(5)	1.195(11)			
O(9B)-Th(1)	2.596(7)	N(2)-O(6)	1.257(6)			
O(11)-Th(1)	2.570(6)	N(3)-O(9A)	1.22(4)			
O(2A)-Na(1)	2.522(6)	N(3)-O(10)	1.222(8)			
O(2B)-Na(1)	2.67(2)	N(3)-O(11)	1.225(9)			
O(7)-Na(1)	2.402(5)	N(3)-O(9B)	1.273(10)			
O(8)-Na(1)	2.372(8)	N(3)-Th(1)	3.011(7)			
	α-NaTh(N	$(O_3)_5 \cdot 9H_2O$				
Th(1)-O(2S)	2.4597(18)	Na(1)-O(8)#1	2.5600(19)			
Th(1)-O(1S)	2.4636(18)	O(1)-N(1)	1.218(3)			
Th(1)-O(6)	2.5563(16)	O(2)-N(1)	1.267(3)			
Th(1)-O(2)	2.5672(17)	O(3)-N(1)	1.276(3)			
Th(1)-O(14)	2.5688(16)	O(4)-N(2)	1.215(2)			
Th(1)-O(11)	2.5708(16)	O(5)-N(2)	1.274(2)			
Th(1)-O(15)	2.5785(16)	O(6)-N(2)	1.266(3)			
Th(1)-O(5)	2.5842(16)	O(7)-N(3)	1.216(3)			
Th(1)-O(12)	2.5854(16)	O(8)-N(3)	1.273(3)			
Th(1)-O(3)	2.5992(19)	O(9)-N(3)	1.274(3)			
Th(1)-O(9)	2.6128(17)	O(10)-N(4)	1.205(3)			
Th(1)-O(8)	2.6298(16)	O(11)-N(4)	1.282(2)			
Na(1)-O(5S)	2.366(2)	O(12)-N(4)	1.279(3)			
Na(1)-O(4S)	2.403(2)	O(13)-N(5)	1.210(2)			
Na(1)-O(6S)	2.422(2)	O(14)-N(5)	1.283(3)			
Na(1)-O(7S)	2.423(2)	O(15)-N(5)	1.277(3)			
Na(1)-O(14)	2.4457(19)	#1 -x+5/2,y	v-1/2,-z+5/2			
	β-NaTh(N	$(O_3)_5 \cdot 9H_2O$				
Th(1)-O(1S)	2.4544(16)	N(1)-O(2')	1.382(4)			
Th(1)-Na(1)	2.455(4)	N(2)-O(4')	1.200(5)			
Th(1)-O(4')	2.562(4)	N(2)-O(3)	1.212(5)			
Th(1)-O(4)	2.571(4)	N(2)-O(4)	1.342(5)			
Th(1)-O(2')#2	2.582(4)	N(3)-O(5)	1.213(5)			
Na(1)-O(4)	2.697(7)	N(3)-O(6)	1.277(4)			
Na(1)-O(6)	2.829(7)	O(2)-O(2)#3	1.804(9)			
N(1)-O(2)	1.163(4)	O(2)-Na(1)#1	2.894(5)			
N(1)-O(1)	1.220(4)	#1 - x, -y + 1/2, z #2 x	,-y+1/2,z #3 -x,y,z			
$K_2Th_2(NO_3)_{10} \cdot 15H_2O$						

## Таблица III.17. продолжение

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Th(1)-O(3S)	2.448(4)	K(2)-O(3)#4	3.114(5)
Th(1)-O(1S)	2.472(4)	K(2)-O(1S)#3	3.263(4)
Th(1)-O(4)	2.550(4)	K(2)-Th(2)#2	4.4124(12)
Th(1)-O(2)	2.566(4)	K(2)-Th(1)#3	4.4884(13)
Th(1)-O(10)	2.565(4)	K(2)-H(6S1)	3.00(7)
Th(1)-O(8)	2.572(4)	O(1)-N(1)	1.274(6)
Th(1)-O(11)	2.571(4)	O(2)-N(1)	1.272(6)
Th(1)-O(14)	2.579(4)	O(3)-N(1)	1.211(6)
Th(1)-O(13)	2.590(4)	O(3)-K(2)#5	3.114(5)
Th(1)-O(5)	2.608(4)	O(4)-N(2)	1.267(6)
Th(1)-O(7)	2.614(4)	O(5)-N(2)	1.277(6)
Th(1)-O(1)	2.635(4)	O(5)-K(2)#3	2.860(4)
Th(1)-H(3S1)	3.10(2)	O(6)-N(2)	1.221(6)
Th(2)-O(4S)	2.439(4)	O(7)-N(3)	1.274(6)
Th(2)-O(2S)	2.487(4)	O(7)-K(1)#1	2.914(4)
Th(2)-O(29)	2.567(4)	O(8)-N(3)	1.270(6)
Th(2)-O(26)	2.564(4)	O(9)-N(3)	1.217(6)
Th(2)-O(18)	2.573(4)	O(10)-N(4)	1.269(6)
Th(2)-O(16)	2.573(4)	O(11)-N(4)	1.289(6)
Th(2)-O(19)	2.580(4)	O(12)-N(4)	1.204(6)
Th(2)-O(28)	2.584(4)	O(13)-N(5)	1.283(6)
Th(2)-O(25)	2.594(4)	O(14)-N(5)	1.267(6)
Th(2)-O(20)	2.592(4)	O(14)-K(2)#3	2.816(4)
Th(2)-O(22)	2.602(4)	O(15)-N(5)	1.201(6)
Th(2)-O(23)	2.618(4)	O(16)-N(6)	1.284(5)
K(1)-O(13)	2.706(4)	O(17)-N(6)	1.208(6)
K(1)-O(11S)	2.801(4)	O(18)-N(6)	1.268(6)
K(1)-O(5S)	2.801(5)	O(18)-K(2)#2	2.795(4)
K(1)-O(16)	2.902(4)	O(19)-N(7)	1.267(6)
K(1)-O(7)#1	2.914(4)	O(20)-N(7)	1.277(6)
K(1)-O(15S)#1	2.923(5)	O(20)-K(2)#2	2.856(4)
K(1)-O(17)	2.943(4)	O(21)-N(7)	1.221(6)
K(1)-O(10S)	2.981(5)	O(22)-N(8)	1.265(6)
K(1)-N(6)	3.310(5)	O(23)-N(8)	1.289(6)
K(1)-O(3S)	3.423(4)	O(24)-N(8)	1.214(6)
K(2)-O(6S)	2.706(4)	O(25)-N(9)	1.266(6)
K(2)-O(18)#2	2.795(4)	O(26)-N(9)	1.274(6)
K(2)-O(14)#3	2.816(4)	O(27)-N(9)	1.215(6)
K(2)-O(20)#2	2.856(4)	O(28)-N(10)	1.274(6)
K(2)-O(5)#3	2.860(4)	O(29)-N(10)	1.276(6)

# Таблица III.17. продолжение

Таблица III.17. продолжение

Th Na N O

Связь	d, Å	Связь	d, Å			
K(2)-O(30)	2.926(5)	O(30)-N(10)	1.213(6)			
K(2)-O(2S)#2	3.063(4)	O(1S)-K(2)#3	3.263(4)			
#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+2,-y,-z+2 #3 -x+2,-y+1,-z+2						
#4 x,y-1,z+1 #5 x,y+1,z-1						

Соединения, содержащие в качестве катиона натрий, кристаллизуются в трех модификациях. Первая имеет состав  $NaTh(NO_3)_5 \cdot 6.5H_2O$ , а две остальные имеют одинаковую формулу  $NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ , но отличаются по кристаллическому строению. Фрагмент структуры  $NaTh(NO_3)_5 \cdot 6.5H_2O$  приведен на рис. III.26.



**Рис. III.26.** Строение комплекса NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны.

Координационным полиэдром атома тория, как и у ранее рассмотренных пентанитратов тория с катионами  $NH_4^+$  и  $K^+$ , является искаженный икосаэдр. Катион натрия имеет октаэдрическое окружение и координирован четырьмя молекулами воды и двумя атомами кислорода  $NO_3^-$  групп двух соседних анионных комплексов  $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$  (рис. III.27). Две молекулы воды на атоме натрия являются мостиковыми и образуют димерный фрагмент  $Na_2(H_2O)_6^{2+}$ . Длины связей Na-O мостиковых и терминальных  $H_2O$  составляют соответственно 2.402(5) и 2.372(8) Å. Расстояние Na-O(NO\_3^-) равно 2.522(6) Å.

В кристалле димерный фрагмент Na<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> связывает по четыре ториевых комплекса в слои (рис. III.28), а каждый комплекс тория, соответственно, связывает по два натриевых димера.



Рис. III.27. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны.



**Рис. III.28.** Фрагмент кристаллической упаковки комплекса NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O в проекции плоскости *b*0*a*. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны.

Кристаллическая структура  $\alpha$ -NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O практически идентична NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O: торий имеет икосаэдрическую координацию и катион натрия также имеет октаэдрическое окружение (КЧ = 6) с четырьмя молекулами воды и двумя атомами кислорода NO<sub>3</sub><sup>-</sup> групп двух соседних анионных комплексов тория (рис. III.29).



**Рис. III.29.** Строение комплекса α-NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны.



**Рис. III.30.** Фрагмент кристаллической упаковки комплекса α-NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны.

Однако молекулы воды на катионе Na<sup>+</sup> являются терминальными. Как следствие, в кристаллической упаковке катионы натрия связывают комплексы тория в зигзагообразные одномерные цепочки (рис. III.30). Длины связей Na-

O(H<sub>2</sub>O) составляют 2.366(2) – 2.423(2) Å (в среднем 2.404 Å). Расстояния Na-O(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) равны 2.4457(19) и 2.5600(19) Å (в среднем 2.5029 Å).

Структура модификации β-NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O приведена на рис. III.31. Как и в предыдущих пентанитратах, полиэдр атома тория представляет собой искаженный икосаэдр, но отличается тем, что в одной из вершин икосаэдра вместо H<sub>2</sub>O расположен Na<sup>+</sup> с двумя координированном на нем молекулами воды. При этом KЧ атома тория понижается до 11: в его окружение входят 5 бидентатно координированных групп NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и одна молекула воды. Длины связей Na–O(H<sub>2</sub>O) составляют 2.537(4) – 2,894(8) Å (в среднем 2.722 Å), а расстояния Na-O(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) изменяются в интервале значений 2.697(7) – 2.894(7) Å (в среднем 2.796 Å).



**Рис. III.31.** Строение комплекса β-NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны.

Интересным фактом является то, что разупорядоченность атомов среди исследуемых соединений отсутствует только в пентанитратоторатах калия.

Радиус катиона калия ( $r(K^+) = 1.32 \pm 0.04$  Å) значительно превышает радиус Na<sup>+</sup>  $(r(Na^+ = 0.98 \pm 0.05 \text{ Å})$  [122], и благодаря своему размеру K<sup>+</sup> имеет максимальное КЧ, принимаемое катионами в пентанитратах тория. Несмотря на более слабые взаимодействия  $K^+$ – $O(H_2O)$  и  $K^+$ – $O(NO_3^-)$  в кристалле, катион калия удерживает большое число атомов из своего окружения, что приводит к их «фиксации» в строгих положениях и упорядочению. В случае катионов аммония (r(NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 1.435 Å) [123] и натрия в их координационную сферу входит меньшее количество атомов, что приводит к возможности молекулам воды и группам занимать несколько положений в кристалле нитратным при сохранении высокой симметрии. Анализ двух модификаций NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O показал, что натрий более лабилен и может занимать аналогичные позиции как в комплексах калия и аммония, но он проявляет необычное поведение - может βкоординироваться на кислороды нитратных V частично групп NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O. При этом данный комплекс является высокосимметричным, что приводит к чередованию ториевых комплексов в кристалле, в которых натрий располагается сверху или снизу. В упаковке нет четких позиций и нет строгости в занятии определенного положения. При этом дефицит воды приводит к образованию NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O с цепочечной структурой. Очевидно, уменьшение количества воды в координационном окружении натрия приводит к образованию дополнительных связей в виде димера для формирования данной структуры.

По-видимому, предопределяющим фактором кристаллического строения пентанитратов тория является не сила взаимодействия катионов с анионами и нейтральными частицами, а КЧ катионов. Вероятно, именно по этой причине не удалось синтезировать пентанитраты тория с катионами натрия и аммония, содержащие 2 молекулы воды по аналогии с изученным ранее  $KTh(NO_3)_5 \cdot 2H_2O$  [41], в котором калий имеет KЧ = 10 и координирует на себя кислороды нитратных групп.
Изучение кристаллической структуры помощью метода с координационных полиэдров показало, что в пентанитратоторатах аммония, натрия и калия торий имеет КЧ = 12 и формирует координационные полиздры в виде искаженных икосаэдров, связанных в слои, которые удерживаются посредством взаимодействия между катионами и кислородами воды и нитратных групп. Таким образом, можно сделать вывод, что природа однозарядного катиона не оказывает влияние на полиэдрическое строение, и упаковочные мотивы исследуемых соединений являются однотипными. При этом пентанитраты тория способны образовываться только с достаточно небольшими М<sup>I</sup> (r(M<sup>I</sup>)≤1.43) Å, тогда как увеличение радиуса катиона приводит [41, 60-66]. к образованию гексанитратов Получение производных пентанитратов с малыми атомами Li в данных условиях не представляется возможным в связи с образованием аморфной стеклоподобной массы, при кристаллизации из которой образуются нитраты тория и лития. Кроме того, маловероятно образование связей Li-O в диапазоне 2.37 - 3.11 Å для формирования подобной структуры.

Интересно проанализировать эволюцию ториевых нитратных комплексов. Торий во всех известных нитратоторатах реализует максимально возможные  $K\Psi = 11 - 12$ , и можно отметить некоторые закономерности в нитратных комплексах тория с увеличением числа согласованных нитратных групп. Для всех пента- и гексанитратоторатов нитратные группы бидентатно координируются с атомом тория во всех исследованных комплексах. Тем не менее, в случае  $[Th(NO_3)_7]^{3}$  возможна ситуация, когда две нитратные группы могут быть скоординированы монодентатно, но на практике такие структуры получены не были.

Недостаток атомов кислорода из нитратных групп в координационной сфере тория компенсируется атомами кислорода молекул воды. Таким образом, соединения  $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  [32],  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  [55] и все пентанитраты тория неизбежно будут кристаллогидратами, в то время как в гексанитратах тория

Rb<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (рис. III.33) [62] с координационно насыщенным атомом тория не имеется возможности для координации молекул воды, что приводит к образованию безводных фаз.

Следует отметить, что молекула воды по объему меньше, чем нитратная группа, что приводит к более коротким расстояниям Th–O(H<sub>2</sub>O) 2.438(5) – 2.473(3) Å в Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (рис. III.32). Большое количество молекул воды в комплексе создает стерические препятствия для нитратных групп, что уменьшает координационное число тория до 11.



**Рис. III.32.** Строение комплекса  $[Th(NO_3)_4(H_2O)_3]^0$  в структуре  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  [55]. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью.

В случае изучаемых пентанитратов высокая степень гидратации не создает стерических помех для тория, потому что в его координационную сферу входит только две молекулы воды и координационное число равно 12, оставшаяся же часть молекул воды формирует слои с однозарядными катионами.



**Рис. III.33.** Строение комплекса  $[Th(NO_3)_6]^{2-}$  в структуре  $Rb_2Th(NO_3)_6$  [62]. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью.

Строение комплекса в  $\beta$ -NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O отличается от других пентанитратов, это обусловлено тем, что натрий, частично координирует на себе кислороды нитратных групп тория, тем самым создавая стерические помехи для молекул воды, что уменьшает координационное число тория до 11 (рис. III.31).

Тем не менее во всех пентанитратных комплексах сильная степень гидратации способствует образованию слоистой структуры, в то время как в  $Rb_2Th(NO_3)_6$  и  $Th(NO_3)_4$ ·5H<sub>2</sub>O комплексы образуют каркасные структуры.

## III.2.3. ИК спектроскопические исследования

Все образовавшиеся кристаллы были идентифицированы методом ИК спектроскопии (рис. III.34) [121].



Рис. III.34. ИК спектры пентанитратов тория:  $1 - NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ ,  $2 - \beta - NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ ,  $3 - K_2Th_2(NO_3)_{10} \cdot 15H_2O$ 

В ИК спектрах изучаемых пентанитратов тория содержатся полосы поглощения, соответствующие валентным асимметричным колебаниям в диапазоне от 1580 – 1270 см<sup>-1</sup>, валентно-симметричным колебаниям на 1034 –

1031 см<sup>-1</sup>, деформационным внеплоскостным колебаниям на 832 – 806 см<sup>-1</sup> и деформационным колебаниям на 749 – 746 см<sup>-1</sup> из  $NO_3^-$  групп (табл. III.18) [26-28].

Таблица III.18. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах изучаемых соединений

Отнесение полос	NH <sub>4</sub> Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·9H <sub>2</sub> O	NaTh(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·9H <sub>2</sub> O	$K_2Th_2(NO_3)_{10} \cdot 15H_2O$
v(OH)	3600-3500 о.сл.	-	-
$v_{as}(H_2O)$	3500-3150 о.сл.	3604 о.сл.	3419 о.сл.
$\nu_{s}(H_{2}O)$		3111 пл.	3384 с. 3171 пл.
$\nu(\mathrm{NH_4}^+)$	3150-2900 о.сл.	-	-
v(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	2845 ср 2633 сл	-	-
$\delta(H_3O^+)$	1783 c. 1737 cp.	-	-
δ(H <sub>2</sub> O)	1646 пл. 1631 ср.	1649 о.сл. 1636 с. 1619 о.сл.	1629 сл. 1618 пл.
$v_{as}(NO_3)$	1538ср. 1344пл. 1296 ср.	1524 c. 1508 c. 1297 c.	1522 о.сл. 1385 ср. 1333 с. 1309 с.
$\delta(\mathrm{NH_4}^+)$	1424сл.	-	-
$\nu_{s}(NO_{3})$	1033 о.сл.	1031 c.	1034 c.
$\pi(NO_3)$	832 сл. 806 с.	832 сл. 807 ср.	814 сл. 807 ср.
$\delta(NO_3)$	746 c.	749 c.	746 c.

с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о.сл. – очень слабая, пл. - плечо

Кроме того, существуют интенсивные полосы, соответствующие деформационным колебаниям молекул воды. Во всех изученных пентанитратах тория присутствуют полосы поглощения 1629 – 1636 см<sup>-1</sup>, соответствующие молекулам воды, координированным на торий. Молекулы воды, которые координированы на катионы аммония и натрия, имеют полосы поглощения

1646 и 1649 см<sup>-1</sup>. Колебания данного типа воды спектре  $K_2Th_2(NO_3)_{10}$ ·15H<sub>2</sub>O не наблюдаются. Вероятно, данная особенность спектра обусловлена слабым взаимодействием K<sup>+</sup>–O(H<sub>2</sub>O). В области волновых чисел 1678 – 1619 см<sup>-1</sup> наблюдаются колебания сольватных молекул воды у пентанитратоторатов натрия и калия [124-125]

Интересным фактом является то, что спектр  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$  содержит полосы, соответствующие колебаниям гидроксониевых и гидроксильных групп. Вероятно, эти группы формируются в кристаллической структуре из-за преобразования сольватных молекул воды по схеме:  $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$ . Это явление часто наблюдается при наличии сильных координаторов, таких как актиноиды. [124].

### III.2.4. Термические исследования

Процессы термораспада полученных соединений изучены методом динамического термического анализа.

При нагревании происходит разложение веществ в несколько этапов с выделением молекул воды, оксидов азота и аммиака (в случае NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O) (рис. III.35 - III.37) и может быть представлено в виде следующих схем:

 $\begin{array}{cccc} \mathrm{NH_4Th}(\mathrm{NO_3})_5 \cdot 9\mathrm{H_2O} & \underline{\phantom{67^\circ C}} & \mathrm{NH_4Th}(\mathrm{NO_3})_5 \cdot 7\mathrm{H_2O} & \underline{\phantom{87^\circ C}} & \mathrm{NH_4Th}(\mathrm{NO_3})_5 \cdot 5\mathrm{H_2O} \\ \underline{\phantom{172^\circ C}} & \mathrm{NH_4Th}(\mathrm{NO_3})_5 \cdot 4\mathrm{H_2O} & \underline{\phantom{193^\circ C}} & \mathrm{NH_4Th}(\mathrm{NO_3})_5 \cdot \mathrm{H_2O} & \underline{\phantom{212^\circ C}} & \mathrm{NH_4Th}(\mathrm{NO_3})_5 \\ \underline{\phantom{275^\circ C}} & \mathrm{ThO}(\mathrm{NO_2})_2 & \underline{\phantom{620^\circ C}} & \mathrm{ThO_2} \end{array}$ 

 $\begin{array}{cccc} NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O & \xrightarrow{72^{\circ}C} & NaTh(NO_3)_5 \cdot 8.5H_2O & \xrightarrow{115^{\circ}C} & NaTh(NO_3)_5 \cdot 7.5H_2O \\ & \xrightarrow{124^{\circ}C} & NaTh(NO_3)_5 \cdot 6H_2O & \xrightarrow{161^{\circ}C} & NaTh(NO_3)_5 \cdot 3H_2O & \xrightarrow{186^{\circ}C} & NaTh(NO_3)_5 \cdot H_2O \\ & \xrightarrow{223^{\circ}C} & NaTh(NO_3)_5 & \xrightarrow{291^{\circ}C} & (0.5Na_2O \cdot ThO_2 \cdot 1.25N_2O_5) & \xrightarrow{728^{\circ}C} & (0.5Na_2O \cdot ThO_2) \end{array}$ 

 $\begin{array}{cccc} K_{2}Th_{2}(NO_{3})_{10} \cdot 15H_{2}O & \underline{50^{\circ}C} & K_{2}Th_{2}(NO_{3})_{10} \cdot 14H_{2}O & \underline{77^{\circ}C} & K_{2}Th_{2}(NO_{3})_{10} \cdot 12H_{2}O \\ \underline{133^{\circ}C} & K_{2}Th_{2}(NO_{3})_{10} \cdot 2H_{2}O & \underline{189^{\circ}C} & K_{2}Th_{2}(NO_{3})_{10} & \underline{234^{\circ}C} & (K_{2}O\cdot 2ThO_{2}\cdot 3.5N_{2}O_{5}) \\ \underline{362^{\circ}C} & (K_{2}O\cdot 2ThO_{2}\cdot 2N_{2}O_{5}) & \underline{718^{\circ}C} & (K_{2}O\cdot 2ThO_{2}) \end{array}$ 



Рис. III.35. Совмещенные кривые ДТА и ТГ для соединения  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ 



Рис. III.36. Совмещенные кривые ДТА и ТГ для соединения NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O



**Рис. III.37.** Совмещенные кривые ДТА и ТГ для соединения K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O [121].

Дегидратация соединений происходит в несколько, от 4 до 6, этапов и молекулы воды, которые не координированы на торий, покидают структуру при достаточно низких температурах – от 133 до 193 °C. Как показал анализ, аморфизация происходит на стадиях обезвоживания при количестве воды n<2, причем торий обуславливает высокие температуры удаления оксидов азота из системы, что характерно для всех актиноидов [126]. Все образцы после проведения эксперимента были исследованы методом рентгенофазового анализа, что позволило однозначно идентифицировать оксид тория.

Анализ полученных схем термораспада согласуется с имеет кристаллографическими данными. Катион более слабые калия взаимодействия со своим координационным окружением, чем натрий, поэтому  $K_2Th_2(NO_3)_{10}$ ·15H<sub>2</sub>O распад характеризуется значительно меньшими значениями температур начала и окончания данного процесса. Начало дегидратации комплекса с катионом аммония  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$  начинается с температуры, значение которой является промежуточным между температурами начала выделения сольватных молекул воды у пентанитратов натрия и калия. Однако окончание процесса разложения отличается самой низкой температурой среди изученных соединений. Вероятно, данные особенности термораспада пентанитратотората аммония являются следствием превалирующего количества водородных связей в кристалле и особенностями их взаимодействий.

Таким образом, были изучены процессы термораспада новых пентанитратных комплексов тория.

### Заключение

В настоящее время соединения тория широко используются в различных отраслях промышленности. Ввиду распространенности тория в земной коре, особенностей его механических и металлургических свойств, высокой устойчивости к действию радиоактивного излучения и стабильности при термовоздействиях ториевый ядерный топливный ЦИКЛ может найти применение в самом ближайшем будущем. В связи с этим, выбор силикатов и нитратов тория в качестве объектов исследования был обусловлен высоким прикладным значением данных соединений, а также с точки зрения фундаментальной науки.

работе были В данной диссертационной разработаны новые И усовершенствованы существующие методики синтеза минералоподобных торийсодержащих силикатов  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub>,  $\beta$ -ThSiO<sub>4</sub>,  $M_{2-k}M'^{k}CaTh(Si_{8}O_{20})$  (M –  $\Box$ , Li, Na, K, Rb, Cs; M' – Na, Ca, k=1, 2), Ca<sub>6</sub>Th<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, a также пентанитратов тория NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O (n = 5 и 9), NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O,  $\beta$ -NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O,  $K_2Th_2(NO_3)_{10}$ ·15H<sub>2</sub>O. 16 Всего синтезировано индивидуальных соединений, 13 из них были получены впервые.

Для получения данных соединений использовались три метода синтеза: метод реакций твердой фазе, гидротермальный В синтез и метод кристаллизации раствора. Схемы синтеза подбирались ИЗ исходя ИЗ особенностей соединений. Силикаты получаемых тория, являясь минеральными и минералоподобными, в природе образуются в условиях, близких к гидротермальным, либо при протекании тектонических процессов, тогда как нитраты тория – в растворах.

Низкотемпературная  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub> ортосиликата тория, являющаяся аналогом минерала торита, была получена гидротермальным методом синтеза по реакции соосаждения из водного раствора исходных реагентов, взятых в соотношении Th:Si = 1:1 (pH = 12 устанавливали добавлением раствора NaOH). Данный раствор, помещенный в тефлоновый стакан, выдерживался в течение 30 часов в реакторе из нержавеющей стали при температуре 453 К. Полученный осадок

центрифугировали, отмывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Аналог минерала хуттонита, высокотемпературная модификация  $\beta$ -ThSiO<sub>4</sub>, получен путем нагревания  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub> до 1573 K в течение 60 минут в алундовом тигле. Данный способ получения  $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub> позволил осуществить синтез при более низких температурах, чем в методиках, описанных в литературе, и исключить высокотемпературную стадию.

Остальные силикаты тория, имеющие состав  $M_{2-k}M^{k}CaTh(Si_{8}O_{20})$  (M –  $\Box$ , Li, Na, K, Rb, Cs; M' – Na, Ca, k= 1, 2), а также  $Ca_{6}Th_{4}(SiO_{4})_{6}O_{2}$  получены по твердофазным реакциям. Исходные реагенты, взятые в необходимом стехиометрическом соотношении, сначала нагревали в алундовом тигле до 673 К до полного разложения нитратов, затем полученная смесь оксидов была подвержена тщательному диспергированию и помещалась в печь, где проводился синтез при температурах от 1173 до 1723 К с периодическим повторением диспергирования.

были Исследуемые пентанитраты тория впервые получены кристаллизацией из раствора в форме монокристаллов, что позволило провести расшифровку кристаллической структуры монокристальном ИХ на дифрактометре. Для синтеза  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ ,  $NaTh(NO_3)_5 \cdot 6.5H_2O$ , β-NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O и  $K_2$ Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O исходные реагенты, взятые В стехиометрическом соотношении, были растворены в смеси спирта И дистиллированной воды (1:2), затем осуществлено полное изотермическое 298 K. испарение при Остальные соединения данного класса,  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$  и  $\alpha$ -NaTh(NO<sub>3</sub>)\_5 \cdot 9H\_2O, были получены при добавлении гидроксида натрия в кипящий раствор пентагидрата нитрата тория и нитрата аммония и дальнейшем испарении смеси до полной кристаллизации.

Для контроля полноты протекания реакций, изучения кристаллической структуры, физико-химических и термодинамических свойств полученных соединений применялись следующие методы исследования: 1. рентгенографические методы: рентгеноструктурный анализ, порошковая рентгенография, полнопрофильный рентгеновский анализ (метод Ритвельда), терморентгенография;

2. спектроскопические методы: рентгенофлуоресцентный анализ и инфракрасная спектроскопия;

3. калориметрические методы: термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия) и адиабатическая вакуумная калориметрия.

Элементный анализ кристаллических соединений осуществляли с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Фазовую индивидуальность определяли методом порошковой рентгенографии, рентгеноструктурный и полнопрофильный рентгеновский анализ были применены для изучения кристаллической структуры. Метод терморентгенографии позволил исследовать особенности теплового расширения и фазовые переходы.

Методом полнопрофильного рентгеновского анализа были уточнены кристаллические соединений  $RbNaCaTh(Si_8O_{20})$ структуры **ДВУХ** И Са<sub>6</sub>Th<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Выявлено, что параметры тетрагональной элементарной ячейки RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) близки к KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) (минерал туркестанит), однако имеются искажения в комплексном анионе Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>8-</sup>. Это происходит вследствие помещения в полости данной полисиликатной группировки атома Rb, который имеет больший радиус, чем у К, что приводит к выравниванию средних Rb значений длин связей \_ 0 с величиной суммы кристаллографических радиусов r<sub>и</sub>(Rb)+r<sub>и</sub>(O), тогда как в производном калия данные величины значительно отличаются. Выравнивание приведенных значений обуславливает стремление конфигурации подрешетки атомов кремния к кубической форме в отличие от параллелепипеда у KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>). В результате данных деформаций формируется более плотноупакованная слоистая структура.

Соединение со структурой апатита  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$  имеет квазислоистое строение, в котором слои силикатных тетраэдров  $SiO_4^{4-}$  изолированы друг от

друга соединены полиэдрами тория и кальция. В результате уточнения структуры было выявлено, что катионы тория расположены в двух позициях  $A^{T}$ и  $A^{F}$  (КЧ = 9) в соответствии с кристаллохимической формулой для описания апатитов  $A^{F}_{4}A^{T}_{6}(BO_{4})_{6}X_{2}$ , где A – большие катионы; B – металлы или металлоиды, X - анион) и гибкие каркасы  $A^{F}_{4}(BO_{4})_{6}(F)$  формируют одномерные туннели (T). Данное распределение катионов тория обусловлено высокой координацией кислорода в положении  $A^{T}$ . Изучение длин связей между кремнием и кислородом и сравнение с литературными данными показало возможность наличия разупорядоченности тетраэдров SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, однако для однозначного установления требуются дополнительные исследования методом нейтронографии.

Методом терморентгенографии впервые определены коэффициенты 10 силикатов теплового расширения тория. Полученные результаты согласуются с исследованиями кристаллической структуры и анализом литературных данных. Модификации ортосиликата тория значительно свойствам. Анизотропия теплового отличаются по своим расширения низкотемпературной модификации α-ThSiO<sub>4</sub> значительно больше, чем у высокотемпературной, и с ростом температуры увеличивается существенно быстрее. При достижении температур фазового перехода анизотропия теплового расширения в структуре торита достигает чрезвычайно большого значения. Вероятно, это является причиной перехода в высокотемпературную модификацию с перегруппировкой анионного каркаса и образованием более связей вдоль кристаллографической оси С. сильных что снижает анизотропность термических деформаций. В совокупности данные свойства объясняют повышенную устойчивость хуттонита при воздействии температуры и излучения.

Полисиликаты тория, которые относятся к структурным типам минералов эканита  $M^{II}CaTh(Si_8O_{20})$  ( $M^{II} = Ca, Sr$ ) и туркестанита  $M^{II}NaCaTh(Si_8O_{20})$  ( $M^{II} =$ Li, Na, K, Rb, Cs), имеют схожее строение и, как следствие, общие тенденции изменения кристаллической структуры при нагревании. Однако следует отметить, что особенностью силикатов тория группы эканита является то, что в интервале температур 173 – 293 К они обладают нулевыми коэффициентами теплового расширения вдоль всех кристаллографических направлений. Это связано с тем, что наличие полостей в структурах данных соединений может нивелировать температурное воздействие за счет смещение колебаний в направлении данных полостей. Данное свойство делает структурный тип дальнейших области эканита перспективным для исследований В низкорасширяющихся материалов. После достижения 293 К расширение вдоль кристаллографического направления с значительно больше, чем вдоль направления а, что аналогично характеру теплового расширения соединений группы туркестанита. Однако в более плотноупакованной структуре соединений группы туркестанита коэффициенты теплового расширения принимают бо́льшие значения. Рост радиуса катиона щелочного элемента приводит к сокращению полостей, что уменьшает способность структуры «сдерживать» расширение. Следует отметить, что анизотропия уменьшается с повышением температуры.

Силикат тория со структурой апатита  $Ca_6Th_4(SiO_4)_6O_2$  характеризуется умеренными коэффициентами теплового расширения, и при увеличении температуры его расширение становится так же более изотропным, как и у ранее рассмотренных силикатов.

Получение пентранитратов тория в форме сростков монокристаллов позволило изучить их структуру с помощью рентгеноструктурного анализа. Для всех соединений состава  $M^{I}$ Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O ( $M^{I} - NH_{4}^{+}$ , Na, K;  $5 \le n \le 9$ ) характерно слоистое строение: слои формируют полиэдры тория (искаженные икосаэдры), связанные между собой с помощью взаимодействия однозарядных катионов с кислородами нитратных групп и воды. Пентанитратоторат калия имеет удвоенную формулу K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O из-за наличия в элементарной ячейке двух кристаллографически неэквивалентных катионов  $K^+$  с  $K^{H} = 8$  и 9, соответственно. Пентанитратотораты натрия изучены в двух составах:  $NaTh(NO_3)_5 \cdot 6.5H_2O$  $NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O_1$ которого существует И y две

модификации  $\alpha$  и  $\beta$ . В соединениях NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O и  $\alpha$ -NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O катионы натрия имеют одинаковое октаэдрическое окружение: В координационную сферу натрия входят 4 молекулы воды и два кислорода Недостаток воды в NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·6.5H<sub>2</sub>O приводит к нитратных групп. образованию димерных фрагментов  $Na_2(H_2O)_6^{2+}$ , что, по-видимому, является необходимым для устойчивости данной структуры. Среди всех пентанитратов является  $\beta$ -NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O, имеющий тория уникальным необычное расположение катиона натрия в кристалле: Na<sup>+</sup> координирует на себе 2 молекулы воды и частично взаимодействует с кислородами нитратных групп, что приводит к его расположению в одной из вершин икосаэдра, являющегося координационным полиэдром тория. Данная особенность приводит к понижению КЧ тория до 11. Изучение дегидратации NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O до NH<sub>4</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O выявило повышение симметрии элементарной ячейки и выравнивание анионных комплексов тория друг относительно друга в плоскости b0c, а также формирование одиночной зигзагообразной ленты из катионов аммония и молекул воды, тогда как в нонагидрате слои анионных комплексов тория сдвинуты друг относительно друга, а между ними располагаются две зигзагообразные ленты из  $NH_4^+$  и  $H_2O$ . В результате анализа особенностей кристаллических структур полученных соединений выявлено, что пентанитраты тория способны образовываться только с однозарядными катионами щелочных металлов, радиус которых не превышает 1.43 Å, при этом интересным фактом является отсутствие разупорядоченности атомов только в пентанитратоторате калия, обусловлено различием КЧ ЧТО катионов. Максимальное значение КЧ в пентанитратах принимает катион калия, благодаря чему значительно бо́льшее количество атомов зафиксировано в строгих положениях, что приводит к отсутствию разупорядоченности. В пентанитратах натрия и аммония катионы взаимодействуют с меньшим количеством кислородов, что приводит к появлению разупорядоченности в связи с высокой подвижностью нитратных групп и молекул воды в полостях.

Анализ ториевых нитратных комплексов показал, что торий во всех известных нитратоторатах реализует максимально возможные КЧ = 11 – 12.

Во всех нитратах группы NO<sub>3</sub> бидентатно координируются на атом тория. Недостаток атомов кислорода из нитратных групп в координационной сфере тория компенсируется атомами кислорода молекул воды. Таким образом, тетранитраты и все пентанитраты тория неизбежно будут кристаллогидратами, в то время как в гексанитратах с координационно насыщенным атомом тория нет возможности для координации молекул воды и образуются безводные фазы. Большое количество молекул воды в комплексе создает стерические препятствия для нитратных групп, что уменьшает координационное число тория до 11. Исключением является β-NaTh(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·9H<sub>2</sub>O, в котором КЧ тория также понижено до 11, однако это обусловлено тем, что натрий частично координирует на себе кислороды нитратных групп тория, тем самым создавая стерические помехи для молекул воды.

Тем не менее, во всех пентанитратных комплексах сильная степень гидратации способствует образованию слоистой структуры, в то время как остальные соединениях формируют каркасные структуры.

Метод ИК спектроскопии показал хорошее соответствие структурным данным. На впервые записанных ИК спектрах исследуемых силикатов структурных типов эканита, туркестанита и апатита наблюдаются колебания силикатного тетраэдра и мостиковой группировки SiOSi. Для пентанитратов тория характерны колебания групп  $NO_3^-$  и молекул воды. Спектр пентанитратотората аммония содержит полосы поглощения, соответствующие колебаниям гидроксониевых и гидроксильных групп. Вероятно, эти группы формируются в кристаллической структуре из-за преобразования сольватных молекул воды по схеме:  $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$ . Это явление часто наблюдается при наличии сильных координаторов, таких как актиниды.

Изучение термической устойчивости показало, что соединения группы туркестанита ингонгруэнтно плавятся с образованием низкотемпературной модификации ортосиликата тория, оксида кремния и расплава стекла.

Остальные изученные соединения согласно данным ДСК и рентгенографии являются устойчивыми до температур 1723 К. Вероятно, хуттонит – наиболее устойчивое соединение среди силикатов тория.

Процессы термораспада полученных пентанитратов тория изучены методом ДТА и термогравиметрии. Дегидратация соединения происходит в несколько, от 4 до 6, этапов и молекулы воды, которые не координированы на торий, покидают структуру при достаточно низких температурах – от 133 до 193 К. Причем торий обуславливает высокие температуры удаления оксидов азота из системы, что характерно для всех актиноидов.

Самостоятельной частью работы является термодинамическое исследование, проведенное совместно с лабораторией термохимии НИИ химии ННГУ им. Лобачевского. Для синтетического аналога минерала туркестанита была определена температурная зависимость теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции. В области T = (6 - 347) К фазовых переходов обнаружено не было, однако, при изучении термодинамических свойств калийторий фосфата  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$  было зафиксировано аномальное изменение теплоемкости в диапазоне от 5.5 до 10 К. Вероятно, фазовый переход при  $T_{tr} = 6.7 \pm 0.2$  К связан с эффектом Кондо, который обнаружен на соединениях с лантаноидами и актиноидами в данной области температур.

#### Выводы

1. Методами твердофазного гидротермального И синтеза, а также кристаллизацией из раствора синтезированы 16 сложных силикатов и нитратов тория, 13 из которых получены и проанализированы впервые. Элементный и фазовый соединений состав полученных установлен с помощью рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

2. Впервые были определены кристаллографические характеристики двух сложных силикатов и 6 нитратов тория методами рентгеноструктурного и полнопрофильного рентгеновского анализа. Изучены особенности фазообразования. Установлено, что наличие разупорядоченности в структурах изучаемых сложных нитратах зависит от величины КЧ катиона. При значениях КЧ ≥ 8 разупорядоченность отсутствует. Методом ИК спектроскопии изучен функциональный состав и проведено отнесение полос.

3. Методом терморентгенографии впервые изучены 10 соединений, для которых определены температурные зависимости параметров элементарных ячеек и рассчитаны коэффициенты теплового расширения. Установлено влияние особенностей кристаллической структуры на характер термических деформаций и фазовый переход в ортосиликате тория. Определено, что для соединений группы эканита коэффициенты теплового расширения интервале температур 173 – 293 К равны нулю.

4. Впервые исследована термическая устойчивость и процессы термораспада методами дифференциальной сканирующей калориметрии. Были предложены механизмы дегидратации сложных нитратов тория и их влияние на кристаллическую структуру.

126

5. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые была измерена температурная зависимость теплоемкости для KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>), а также вычислены стандартные термодинамические функции: теплоемкость  $C^{\circ}p(T)$ , энтальпия  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ , энтропия  $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$  и функция Гиббса  $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ , в температурном интервале  $T \rightarrow 0 - 336$  К. Выявлено отсутствие какихлибо эффектов на кривой теплоемкости в отличие от KTh<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, у которого есть фазовый переход при  $T_{tr} = 6.7 \pm 0.2$  К.

# Список литературы

1. Knyazev, A.V. Thorium: Chemical Properties, Uses and Environmental Effects. Thermophysical and thermodynamic properties of oxygen-containing compounds of thorium. Editors: Renae Jamison. / A.V. Knyazev, M.E. Manyakina(Komshina) // New York: Nova Science Publishers, Inc. – 2014. – P. 179–210.

Pabst, A. The metamict state / A. Pabst. // American Mineralogist. – 1952. – V.
 37. – P. 137–157.

3. Frondel, C. Systematic mineralogy of uranium and thorium / C. Frondel // U.S. Department of the Interior, Geological Survey; Washington, D.C. – 1958. – P. 400.

4. Frondel, C. Hydroxyl substitution in thorite and zircon / C. Frondel // American Mineralogist. –1953. – V. 38. – P. 1007–1018.

5. Finch, C.B. The thorite→huttonite phase transformation as determined by growth of synthetic thorite and huttonite single crystals / C.B. Finch, L.A. Harris, G.W. Clark // American Mineralogist. – 1964. – V. 49. – P. 782–785.

6. Taylor, M. The crystal structure of the  $ThSiO_4$  polymorphs: Huttonite and thorite / M. Taylor, R.C. Ewing. // Acta Crystallographica B. – 1978. – V. 34. – P. 1074–1075.

Karkhanavala, M.D. The synthesis of huttonite and monazite / M.D.
 Karkhanavala // Cunent Science. – 1956. – V. 5. – P. 166–167.

8. Frondel, C. Hydrothermal synthesis of zircon, thorite and huttonite / C. Frondel,
R.L. Collette // Am Mineral. – 1957. – V. 42, № 11(12). – P. 759–765.

Borisyuk, P.V. Thorium silicate compound as a solid-state target for production of isomeric thorium-229 nuclei by electron beam irradiation / P.V. Borisyuk, O.S. Vasilyev, Y.Y. Lebedinskii, A.V. Krasavin, E.V. Tkalya, V.I. Troyan, R.F. Habibulina, E.V. Chubunova, V.P. Yakovlev // AIP advances. – 2016. – V. 6, №9. – P. 095304(1–6).

10. Engel, G. Fluoroberyllate mit apatitstruktur und ihre Beziehungen zu sulfaten und silicaten / G. Engel // Mat. Res. Bull. – 1978. – V. 13. – P. 43–48.

Mann, J.M. Crystal chemistry of alkali thorium silicates under hydrothermal conditions / J.M. Mann, C.D. McMillen, J.W. Kolis // Cryst. Growth Des. – 2015. – V. 15, № 6. – P. 2643–2651.

Мокеева, В.И. Кристаллическая структура эканита ThK(Ca, Na)<sub>2</sub>[Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>] /
 В.И. Мокеева, Н.И. Головастиков // Доклады Академии наук СССР. – 1966. – Т.
 167, №5. – С. 1131–1134.

Кабалов, Ю.К. Кристаллическая структура нового минерала туркестанита – кальциевого аналога стисиита / Ю.К. Кабалов, Е.В. Соколова, Л.А. Паутов, Ю. Шнайдер // Кристаллография. – 1998. – V. 43, №4. – Р. 632–636.

Richard, P. Structure cristalline de l'ekanite de St-Hilaire, P.Q. / P. Richard, G.
 Perrault // Acta Crystallographica B. – 1972. – V. 28. – P. 1994–1999.

15. Szymanski, J.T. A mineralogical study and cristal-structure determination of nonmetamicht ekanite,  $ThCa_2Si_8O_{20}$  / J.T. Szymanski, D.R. Owens, A.C. Roberts, H.G. Ansell, G.Y. Chao // Canadian Mineralogist. – 1982. – V. 20. – P. 59–63.

16. Li, Y. The crystal structure of thornasite,  $Na_{12}Th_3[Si_8O_{19}]_4(H_2O)_{18}$ : a novel interrupted silicate framework / Y. Li, S.V. Krivovichev, P.C. Burns // American Mineralogist. – 2000. – V. 85. – P. 1521–1525.

17. Jin, G.B. Solid-state syntheses and single-crystal characterizations of three tetravalent thorium and uranium silicates / G. B. Jin, L. Soderholm // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – V. 221. – P. 405–410.

Pabst, A. Huttonite, a new monoclinic thorium silicate: its occurrence, analysis and properties / A. Pabst, C.O. Hutton, C. Osborne // Am. Miner. – 1951. – V. 36. – P. 60–69.

19. Keller, C. Untersuchung ueber die Germanate und Silikate des Types  $ABO_4$  der vierwertigen Elemente Thorium bis Americium / C. Keller, B. Kanellakopulos // Karlsruhe: Kernforschungszentrum. – 1963. – V. 5. – P. 41–48.

20. Sinha, D.P. Synthetic preparation and lattice structure of thorite / D.P. Sinha, R.
Prasad // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1973. – V. 35. – P. 2612–2614.

21. Lahalle, M.P. Low-temperature Raman study on thorium silicate (ThSiO<sub>4</sub>) single crystal and related infrared spectra at room temperature / M.P.Lahalle, J.C.

Krupa, M. Lepostollec, J.P. Forgerit // J. Solid State Chem. – 1986. – V. 64. – P. 181–187.

22. Schuiling, R.D. Gibbs energies of formation of zircon ( $ZrSiO_4$ ), thorite ( $ThSiO_4$ ) and phenacite ( $Be_2SiO_4$ ) / R.D. Schuiling, V. Lideke, H. Rijst // Am. Miner. – 1976. – V. 61. – P. 166–168.

23. Dachille, F. Effectiveness of shearing stresses in accelerating solid-phase reactions at low temperatures and high pressures / F. Dachille, R. Roy // J. Geol. – 1964. – V. 72. – P. 243–247.

24. Seydoux, A.M. Experimental determination of the thorite-huttonite phase transition / A.M. Seydoux, J.M. Montel // EUG IX, Terra Nova 9. Abstract Supplement 1. – 1997. – P. 42119.

25. Mazeina, L. Formation enthalpy of ThSiO<sub>4</sub> and enthalpy of the thorite  $\rightarrow$  huttonite phase transition / L. Mazeina, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, L.A. Boatne // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – V. 69, No19. – P. 4675–4683.

 Chukanov, N.V. Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds / N.V. Chukanov, A.D. Chervonnyi // Springer. – 2016. –1109 p.

27. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюснина // М.:
Изд-во Моск. ун-та. – 1976. –175 с.

Adams, D.M. Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds / D.M. Adams, E.A.V. Ebsworth // Royal Society of Chemistry. – 1979. – P. 151.

29. Ferraro, J.R. Heats of solution of the thorium nitrate hydrates in water and in certain organic solvents / J.R. Ferraro, L.I. Katzin, G. Gibson // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. - 1956. – V. 2. – P. 118–124.

30. Katz, J.J. Chemistry of the actinide elements / J.J. Katz, W.M. Manning // Annual Review of Nuclear Science. - 1952. – V. 1. – P. 245–262.

Krivovichev, S.V. Structural chemistry of inorganic actinide compounds / S.V.
 Krivovichev, P.C. Burns, I.G. Tananaev / Elsevier. – 2007. – P. 494.

32. Ferraro, J.R. The reaction of thorium nitrate tetrahydrate with nitrogen oxides. Anhydrous thorium nitrate / J.R. Ferraro, L.I. Katzin, G. Gibson // Journal of the American Chemical Society. – 1955. – V. 77. – P. 327–329.

33. Cheda, J.A.R. Heat capacity of  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  from 5 to 350 K/ J. A. R. Cheda, E.F. Westrum Jr., L.R. Morss // J. Chem. Thermodyn. – V. 8. – P. 25–29.

34. Сиборг, Г. Химия актиноидов: в 3 т. / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса // М.: Мир. –1991. –С. 525.

35. Moseley, P.T. New thorium nitrate hydrate / P.T. Moseley, S.W. Sanderson, V.J. Wheeler // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. –V. 33. – P. 3975–3976.

36. Krivovichev, S.V. Structural crystallography of inorganic oxysalts / S.V. Krivovichev // Oxford University Press. – 2009. – P. 308.

37. Rothschild, B.F. The distribution of thorium nitrate between water and certain alcohols and ketones / B.F. Rothschild, C.C. Templeton, N.F. Hall // J. Phys. Colloid. Chem. – 1948. – V. 52. – P. 1006–1020.

38. Ahrland, S. Thorium: properties of thorium ions in solutions / S. Ahrland, L. Gmelin // Springer-Verlag. – 1988. – P. 171.

39. Morss, L.R. The chemistry of the actinide and transactinide elements / L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger // Springer. – 2006. – P. 3664.

40. May, I. Recent advances in actinide science / I. May, R. Alvares, N. Bryan // Royal Society of Chemistry. – 2006. – P. 810.

41. Sigmon, G. E. Crystal chemistry of thorium nitrates and chromates / E.S. Ginger, P.C. Burns // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – V. 183. – P. 1604–1608.

42. Held, P. Polar potassium rare earth nitrates  $K_2[RE(NO_3)_5(H_2O)_2]$  (RE = La, Ce, Pr and Nd). Crystal growth and crystal structures / P. Held, H. Hellwig, S. Ruhle, L. Bohaty // J. Appl. Crystallogr. – 2000. – V.33. – P. 372–379.

43. Mellor, J.W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry
/ J.W. Mellor // Longmans. – 1941. – V. 7. – P. 251.

44. Templeton, C.C. The solubility of thorium nitrate tetrahydrate in organic solvents at 25 degrees C / C.C. Templeton, N.F. Hall // J. Phys. Colloid. Chem. – 1947. - V. 51. – P. 1441–1449.

45. Yaffe, L. Solubility of uranyl nitrate hexahydrate and thorium nitrate tetrahydrate in organic solvents at 20 C / L. Yaffe // Can. J. Research. B. – 1949. –V. 27. - P. 638–645.

46. Pyartman, A.K. Extraction of Th(IV), La(III), and Y(III) nitrates with a composite solid extractant based on a polymeric support impregnated with trialkylmethylammonium nitrate / A.K. Pyartman, V.A. Keskinov, V.V. Lishchuk, A.V. Konstantinova, V.V. Belova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2006. – T. 79. – C. 1802–1807.

47. Apelblat, A. The extraction of thorium nitrate by n-hexanol / A. Apelblat, I. Michaeli // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1970. – V. 32. – P. 239–244.

48. Zingaro, R.A. The extraction of nitric acid and thorium nitrate by tri-noctylphosphine oxide in cyclohexane / R.A. Zingaro, J.C. White // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1960. – V. 12. – P. 315–326.

49. Katzin, L.I. Variations in absorption spectrum of the nitrate group / L.I. Katzin //
J. Chem. Phys. – 1950. – V. 18. – P. 789–791.

50. Templeton, C.C. Thorium nitrate IV. Leaching with higher aloholes and ketones as a means of enreaching mixed nitrates of thorium / C.C. Templeton, N.F. Hall // J. Phys. Colloid. Chem. – 1950. – V. 54. – P. 954–957.

51. Cotton, S. Lantanides and actinides / S. Cotton // Oxford University Press. – 1991. – P. 192.

52. Gschneider, K.A. Handbook of the physiscs and chemistry of rare earths / K.A. Gschneider, J.C. Bunzli, V.K. Pecharsky // Elsevier. – 2006. – P. 580.

53. Morss, L.R. Partial molal entropy and heat capacity of the aqueous thorium(IV) ion. Thermochemistry of thorium nitrate pentahydrate / L.R. Morss, M.C. McCue // J. Chem. Eng. Data. – 1976. –V. 21. –P. 337–-341.

54. Freeman, A.J. Handbook of the physics and chemistry of the actinides / A.J. Freeman, G.H. Lander // North-Holland. – 1986. – V. 3. – P. 516.

55. Ueki, T. Crystal structure of thorium nitrate pentahydrate by X-ray diffraction / T.Ueki, A. Zalkin, D.H. Templeton // Acta Crystallographica. – 1966. – V. 20. –P. 836–841.

56. Taylor, J.C. Crystal structure of thorium nitrate pentahydrate by neutron diffraction / J.C. Taylor, M.H. Mueller, R.L. Hitterman // Acta Crystallogr. – 1966. - V. 20. – P. 842–851.

57. Johansson, G. Structure of dinuclear hydroxo complex of thorium / G. Johansson // Acta Chem. Scand. – 1968. –V. 22. –P. 389–398.

58. Johansson, G. Structure of the hydrolysis product of thorium / G. Johansson // Acta Chem. Scand. – 1968. –V. 22. – P. 399–409.

59. Rand, M.H. Chemical thermodynamics of thorium / M.H. Rand // OECD Publishing. – 2009. – P. 900.

60. Spirlet, M.R. ChemInform Abstract: Structure of Bis(ammonium) Hexanitratoplutonium(IV) and Bis(ammonium) Hexanitratothorium(IV) / M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, E. Dornberger // Acta Crystallogr. – 1992. – V. 48C. – P. 1161.

61. Scavnicar, S. The crystal structure of double nitrate octahydrates of thorium and bivalent metals / S. Scavnicar, B. Prodic // Acta Crystallogr. – 1965. –V. 18. – P. 698–702.

62. Черноруков, Н.Г. Синтез, термический анализ, ИК-спектр и кристаллическая структура гексанитратотората / Н.Г. Черноруков, Ю.Н. Михайлов, А.В. Князев, А.С. Канищева, А.А. Сазонов, Е.В. Власова // Координационная химия. – 2007.

- T. 33, №2. - C.151-154.

63. Woidy, P. Crystal structure of Cs<sub>2</sub>[Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> / P. Woidy, F. Kraus // Acta Cryst.
E. - 2014. - V. 70. - P. 98–100.

64. Князев, А.В. Исследование гексанитратоторатов одновалентных катионов / А.В. Князев, А.А. Сазонов, Н.Ю. Кузнецова // Радиохимия. – 2008. – Т.50, №4. – С. 301–302.

65. Черноруков, Н.Г. Изоморфизм в системе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> - K<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> - Rb<sub>2</sub>Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> / H.Г. Черноруков, А.В. Князев, А.А. Сазонов // Журнал неорганической химии. – 2009. - Т.54, №7. – С. 1066–1071.

66. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и физико-химические свойства гексанитратоторатов двухвалентных элементов / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, А.А. Сазонов // Радиохимия. – 2009. – Т.51, №5. – С. 385–387.

67. Кельнер, Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т.: пер. с англ.
/ Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмер // М.: «Мир» ООО
«Издательство АСТ». – 2004. – Т. 2. – С. 728.

68. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов // М.: Издво МГУ. – 1976. – С. 184.

69. Порай-Кошиц, М.А. Основы структурного анализа химических соединений. / М.А. Порай-Кошиц // М.: Высшая школа. – 1989. – С.192.

70. APEX2 v. 2013.2-0., Bruker Molecular Analysis Research Tool, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2013.

71. G.M. Sheldrick, SHELXTL v.6.12, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.

72. SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction, CrysAlis Pro 1.171.38.41 - Software Package, Rigaku OD, 2015.

73. Parkin, S. XABS2: an empirical absorption correction program. / S.Parkin, B. Moezzi, H.Hope // Journal of Applied Crystallography. – 1995. – V. 28. – P. 53–56.

74. SCALE3 ABSPACK: Empirical absorption correction, CrysAlis Pro 1.171.38.41 - Software Package, Rigaku OD, 2015.

75. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ. / Л.М. Ковба, В.К. Трунов // М.: Издво МГУ. – 1976. – С. 184.

76. Kim, Y. I. Structure refinements with a new version of the Rietveld-refinement program RIETAN / Y. I. Kim, F. Izumi //J. Ceram. Soc. Jpn. – 1994. – V. 102.  $N_{2}$  1184 – P. 401–404.

77. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. / H.M. Rietveld // Acta Crystallographica C. – 1967. – V. 22. – P. 151–152.

78. Bruker. TOPAS, 4.1 ed.; Bruker AXS Inc: Madison, WI, 2008.

79. Филатов, С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований / С.К. Филатов // Л.: Недра. – 1990. – С. 288.

80. Белоусов, Р.И. Алгоритм расчета тензора и построения фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах / Р.И. Белоусов, С.К. Филатов // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, №3. – С. 377–382.

81. Maple 2016.0. Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., Waterloo, Ontario, 2016.

Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа: учеб. для вузов. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. под ред. Ю.А. Золотова // М.:Высш. шк. – 2002. – С. 494.

83. Лебедев, Б.В. Установка для измерения теплоемкости веществ в области 5
330 К. / Б.В. Лебедев, В.Я. Литягов // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький гос. ун-т. – 1976. – Вып. 5. – С. 89–105.

Малышев, В.М. Автоматический низкотемпературный калориметр. / В.М. Малышев, Г.А. Мильнер, Е.Л. Сорокин, В.Ф. Шибакин // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – Т. 6. – С. 185–197.

85. Князев, А.В. Кристаллическая структура и тепловое расширение RbNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>). / Князев А.В., Комшина М.Е., Жидков А.В., Плесовских А.С. // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 10. – С. 1311–1315.

86. Mokeeva, V.I. Crystal structure of ekanite  $ThK(CaNa)_2(Si_8O_{20}) / V. I.$  Mokeeva,

N. I. Golovastikov // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1966. – № 167. – C. 1131–1134.

87. Bulanov, E.N. Structure and Thermal Expansion of Calcium–Thorium Apatite,  $[Ca_4]^F[Ca_2Th_4]^T[(SiO_4)_6]O_2 / E.N.$  Bulanov, J. Wang, A.V. Knyazev, T. White, M.E. Manyakina(Komshina), T. Baikie, A.N. Lapshin, Z. Dong // Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54, No23. – P. 11356–11361.

Clausen, K.J. / K. Clausen, W. Hayes, J.E. Macdonald, P. Schnabel, M. Hutchings, J. Kjems // European conference on thermophysical properties. – 1984. – V. 8. – P. 383–-390.

89. Pramana, S. S. Pseudomorphic 2A--> 2M--> 2H phase transitions in lanthanum strontium germanate electrolyte apatites / S.S. Pramana, T.J. White, M.K. Schreyer, C. Ferraris, P.R. Slater, A. Orera, T.J. Bastow, S. Mangold, S. Doyle, T. Liu, A. Fajar, M. Srinivasan, T. Baikie // Dalton. T. – 2009. – V. 39. – P. 8280–8291.

90. Pramana, S. S. Crystal chemistry and optimization of conductivity in 2*A*, 2*M* and 2*H* alkaline earth lanthanum germanate oxyapatite electrolyte polymorphs / S.S. Pramana, T. Baikie, E. Kendrick, M.K. Schreyer, P.R. Slater, T.J. White // Solid State Ionics. -2010. - V. 181. - P. 1189-1196.

91. White, T. Apatite – an adaptive framework structure / T. White, C. Ferraris, J.
Kim, S. Madhavi // Rev. Mineral. Geochem. – 2005. – V. 57. – P. 307–401.

92. Alberius-Henning, P. Crystal structure of pentastrontium tris(phosphate) bromide,  $Sr_5(PO_4)_3Br$  and of pentabarium tris(phosphate) bromide  $Ba_5(PO_4)_3Br$ , two bromoapatites / P. Alberius-Henning, C. Mattsson, S. Lidin // Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. – 2000. – V. 215. – P. 345–346.

93. Mueller-Buschbaum, H. Zur Kristallstruktur von Sr<sub>5</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, Z / H. Mueller-Buschbaum, K. Sander // Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci. – 1978. – V. 33. – P. 708–710.

94. Skakle, J. M. S. The crystal structures of  $CeSiO_4$  and  $Ca_2Ce_8(SiO_4)_6O_2$  / J.M.S. Skakle, C. L. Dickson, F. P. Glasser // Powder Diffr. – 2000. – V. 15. – P. 234–238.

95. Baikie, T. Polysomatic apatites / T. Baikie, S.S. Pramana, C. Ferraris, Y. Huang,
E. Kendrick, K.S. Knight, Z. Ahmad, T.J. White // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct.
Sci. - 2010. - V. 66. - P. 1-16.

96. An, T. Crystallographic correlations with anisotropic oxide ion conduction in aluminum-doped neodymium silicate apatite electrolytes / T. An, T. Baikie, F. Wei, S.S. Pramana, M.K. Schreyer, R O. Piltz, J.F. Shin, J. Wei, P.R. Slater, T.J. White // Chem. Mater. – 2013. – V. 25. – P. 1109–1120.

97. Orera, A. Apatite germanates doped with tungsten: synthesis, structure, and conductivity / A. Orera, T. Baikie, E. Kendrick, J. F. Shin, S. Pramana, R. Smith, T.J. White, M.L. Sanjuan, P.R. Slater // Dalton. T. – 2011. – V. 40. – P. 3903–3908.

98. Князев А.В. Синтез и исследование некоторых торийсодержащих силикатов группы эканита. / Князев А.В., Черноруков Н.Г., Комшина М.Е. // – Радиохимия. – 2012. – Т. 54, № 5. – С. 396–399.

99. Rodriguez-Reyna, E. Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling / E. Rodriguez-Reyna, A.F. Fuentes, M. Maczka, J. Hanuza, K. Boulahya, U. Amador // J. Solid State Chem. – 2006. – V. 179. – P. 522–531.

100. Music, S. Precipitation of amorphous sio2 particles and their properties / S.
Music, N. Filipovic-Vincekovic, L. Sekovanic // Braz. J. Chem. Eng. – 2011. – V. 28.
– P. 89–94.

101. Князев, А.В. Синтез и высокотемпературные рентгеновские исследования ортосиликата тория / А.В. Князев, М.Е. Комшина, И.А. Савушкин // Радиохимия. – 2017. – В. 3. – С. 198–200.

102. Knyazev, A. V. Synthesis and thermal expansion of some lanthanide-containing apatites / A.V. Knyazev, E.N. Bulanov, A.O. Korshunov, O.V. Krasheninnikova // Inorg. Mater. – 2013. – V. 49. – P. 1133–1137.

103. Knyazev, A. V. Apatite-structured compounds: Synthesis and high-temperature investigation / A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, E.N. Bulanov // Mater. Chem. Phys. – 2012. – V. 132. – P. 773–781.

104. Chernorukov, N. G. Phase transitions and thermal expansion of apatitestructured compounds / N.G. Chernorukov, A.V. Knyazev, E.N. Bulanov // Inorg. Mater. – 2011. – V. 47. – P. 172–177.

105. Krishnan, K. Studies on structural and thermal expansion behavior of alkalithorium phosphates / K. Krishnan, S.K. Sali, K.D. Singh Mudher // J. Alloys Compd. - 2006. – V. 414. – P. 310–316.

106. Knyazev, A.V. Thermodynamic properties of synthetic turkestanite KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) / A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, M.E. Manyakina(Komshina),

A.N. Shushunov, E.N. Bulanov, M.I. Lelet, I.A. Savushkin // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2016. – V. 92. – P. 8–11.

107. Yakubov, T.S. On the specific heat of solids that exhibit fractal character / T.S. Yakubov // Dokl. Acad. Sci. – 1990. – V. 310. P. 145–150.

108. Тарасов, В.В. Журнал физической химии. – 1950. – Т 24. С. 111–128.

109. Knyazev, A.V. Thermodynamic and spectroscopic properties of spinel with the formula  $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$  / A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, M. Maczka, S.S. Knyazeva, I.A. Letyanina // Thermochim. Acta. – 2013. – V. 559. – P. 40–45.

110. Knyazev, A.V. Thermodynamic properties of vitamin B2 / A.V. Knyazev, I.A. Letyanina, A.S. Plesovskikh, N.N. Smirnova, S.S. Knyazeva // Thermochim. Acta. – 2014. – V. 575. – P. 12–16.

111. Knyazev, A.V. Low-temperature heat capacity and thermodynamic functions of  $KTh_2(PO_4)_3$  / A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, M.E. Manyakina(Komshina), A.N. Shushunov // Thermochim. Acta. – 2014. – V. 584. – P. 67–71.

112. Debye, P. Zur Theorie der spezifischen Wärme / P. Debye // Ann. Phys. – 1912.
- V. 39. – P. 789–839.

113. Lebedev, B.V. Application of precise calorimetry in study of polymers and polymerization processes / B.V. Lebedev // Thermochim. Acta. – 1997. – V. 297. – P. 143–149.

114. Chase, M.W. NIST-JANAF thermochemical tables / M.W. Chase // J. Phys. Chem. Ref. Data, fourth ed. Monograph 9. – 1998. – P. 1963.

115. Cox, J.D. Codata Key Values for Thermodynamics / J.D. Cox, D.D. Wagman,V.A. Medvedev // New York: Hemisphere Publishing Corp. – 1984.

116. Knyazev, A.V. Low-temperature heat capacity and thermodynamic functions of  $KTh_2(PO_4)_3$  / A.V Knyazev., N.N. Smirnova, M.E. Manyakina(Komshina), A.N. Shushunov // Thermochimica Acta. – 2014. – V. 584. – P. 67–71.

117. Knyazev, A.V. Crystal structure, spectroscopy and thermodynamic properties of  $M^{IV}WO_6$  ( $M^{I}$  –Li, Na) / A.V. Knyazev, M. Maczka, N.N. Smirnova, L. Macalik, N.Yu. Kuznetsova, I.A. Letyanina // J. Solid State Chem. – 2009. – V. 182. – P. 3003–3012.

118. Knyazev, A.V. Crystal structure and thermodynamic properties of potassium antimony tungsten oxide / A.V. Knyazev, I.G. Tananaev, N.Yu. Kuznetsova, N.N. Smirnova, I.A. Letyanina, I.V. Ladenkov // Thermochim. Acta. – 2010. – V. 499. – P. 155–159.

119. Knyazev, A.V. Thermodynamic properties of rubidium niobium tungsten oxide /

A.V. Knyazev, M. Maczka, N.Yu. Kuznetsova, J. Hanuza, A.V. Markin // J. Therm. Anal. Calorim. – 2009. – V. 98. – P. 843–848.

120. Kondo, J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys / J. Kondo // Progress of Theoretical Physics. –1964. – V. 32. – P. 37–49.

121. Knyazev, A.V. Synthesis, thermal analysis, IR spectrum and crystal structure of  $K_2Th_2(NO_3)_{10}$ ·15H<sub>2</sub>O. Structural evolution of thorium nitrate complexes / A.V. Knyazev, G.K. Fukin, R. V. Rumyantcev, M.E. Komshina, I.A. Savushkin, A.R. Paranyuk // Polyhedron. – 2016. – V. 117. – P. 600–603.

122. Бугаенко, Л.Т. Почти полная система ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации / Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенкою // Вестник Московского университета. Химия. – 2008. – Т. 49, №6. – С. 363–388.

123. Ахметов, Н. С. Неорганическая химия. Учебное пособие для ВУЗов. – 2-е изд., перераб. и доп. / Н. С. Ахметов // М.: Высшая школа. – 1975. – С. 672.

124. Chernorukov N.G. Synthesis, Structure and Properties of  $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ ( $A^{II} = Ni$ , Zn, Cd) / N.G. Chernorukov, E.V. Suleimanov, A.V. Knyazev, A.I. Suchkov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. –1998. –V.43, No7. – P. 993–996.

125. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A. / K. Nakamoto // Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6th Edition. – 2009. – P. 432.

126. Черноруков, Н.Г. Синтез и кристаллическая структура уранилтрикарбоната рубидия / Н.Г. Черноруков, Ю.Н. Михайлов, А.В. Князев, А.С. Канищева, Е.В.
Замковая // Координационная химия. – 2005. – Т.31, №5. – С.387–390.