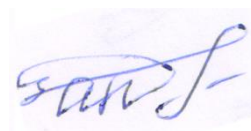


На правах рукописи



ЧАПЛИЁВА КСЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СОСТОЯНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
УРАНАТОВ d-, f-ПЕРЕХОДНЫХ И НЕКОТОРЫХ
ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород 2018

Работа выполнена на химическом факультете Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель:

Нипрук Оксана Валентиновна

Доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Воротынцев Илья Владимирович

Доктор технических наук, доцент, профессор
кафедры нанотехнологий и биотехнологий
Нижегородского государственного технического
университета им. Р.Е. Алексеева (г. Нижний
Новгород)

Ширяев Владимир Семенович

Доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник Лаборатории химии высокочистых
бескислородных стекол Института химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН
(г. Нижний Новгород)

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет имени
Н.П. Огарева», г. Саранск

Защита состоится «19» апреля 2018 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам созданного при ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/805>.

Автореферат разослан « » 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Широкое использование ядерной энергетики, несмотря на большое количество неоспоримых преимуществ, имеет ряд недостатков, сопряженных в первую очередь с загрязнением экосистемы ураном – элементом, составляющим основу ядерного топливного цикла. Происходит это как вследствие трудно прогнозируемых аварий, так и в процессе безаварийного функционирования объектов атомной отрасли. Для минимизации радиоактивного воздействия на биосферу и решения экологических проблем атомной промышленности необходимы новые научные знания о вероятных формах существования и характере распределения урана и других радионуклидов в условиях окружающей среды и технологических процессов. Исследование химической и структурной совместимости урана и сопутствующих ему элементов, изучение строения, термической и химической устойчивости образующихся соединений, исследование их состояния в водных растворах, установление кислотно-основных границ существования, идентификация продуктов конверсии – это далеко не полный перечень задач, решение которых направлено на оптимизацию работы предприятий ядерного энергетического комплекса и снижение радиационного риска.

Всестороннее исследование соединений урана, наряду с большой практической значимостью, позволяет решать фундаментальные вопросы радиохимии и неорганической химии, связанные с изучением взаимосвязи между элементным составом соединений, особенностями их строения и свойствами.

Наименее изученными среди большого числа известных соединений урана являются уранаты, которые представляют собой сложные кислородные соединения урана с химическими элементами в широком диапазоне степеней окисления. Некоторые из них, такие как беккерелит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, биллиетит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, протасит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, встречаются в природе в виде минералов, другие получены только в лабораторных условиях. Имеющаяся в научной литературе информация посвящена преимущественно уранатам щелочных и щелочноземельных элементов. Сведения о существовании уранатов d- переходных элементов в водных растворах ограничиваются единственной публикацией, в которой синтезированы и исследованы производные никеля и марганца. Обращает на себя внимание полное отсутствие публикаций посвященных уранатам f-переходных элементов, полученных в виде гидратов индивидуальных кристаллических фаз. Соединения урана и свинца являлись объектами изучения многих авторов, однако, до настоящего времени не исследовано

состояние уранатов свинца в гетерогенных водно-солевых системах. Также нет никакой информации о поведении уранатов d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах.

Для выявления особенностей накопления и миграции урана в биосфере необходимо систематическое изучение индивидуальных кристаллических соединений урана с элементами неразрывно связанными с ним в технологических и природных средах. В этой связи важный практический и научный интерес представляет получение и исследование соединений урана с d-переходными элементами, которые широко используются в качестве легирующих добавок при получении конструкционных материалов и сплавов в атомной энергетике, с редкоземельными элементами, которые входят в число основных продуктов деления урана в результате его облучения в ядерных реакторах и сопутствуют ему на различных стадиях ядерного топливного цикла, со свинцом, генетическая связь которого с ураном в рамках радиоактивных семейств U-235 и U-238 является существенным фактором, определившим формирование многочисленных минеральных образований на их основе.

Таким образом, изучение химической и структурной совместимости урана с d-, f-переходными и другими элементами с образованием индивидуальных кристаллических фаз следует считать необходимым этапом исследования для реализации различных схем разделения радиоактивных семейств урана на составляющие их нуклиды.

Цели и задачи работы. Цель диссертационной работы заключалась в синтезе, исследовании строения и состояния в водных растворах уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов. В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1. разработка воспроизводимых методик синтеза, позволяющих получать индивидуальные кристаллические фазы кристаллогидратов уранатов ряда d-, f-переходных и некоторых других элементов;
2. исследование состава, строения, термической устойчивости уранатов, методами рентгенографии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектрофотометрии, дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии и другими современными методами исследования;
3. установление закономерностей химической и структурной совместимости элементов в составе индивидуальных кристаллических уранатов в зависимости от размера, вида структурообразующих атомов и их электронного строения;
4. исследование состояния уранатов в водных растворах, включающее изучение качественного и количественного состава равновесных растворов и

твердых фаз, установление кислотно-основных границ существования соединений, идентификацию продуктов их конверсии, определение химической устойчивости и растворимости соединений;

5. разработка физико-химической модели описания гетерогенных водно-солевых систем исследуемых соединений, позволяющей проводить расчеты констант равновесия реакций растворения, произведений растворимости и функций Гиббса образования уранатов;

6. моделирование состояния исследуемых соединений в водных растворах в широком интервале кислотности, включающее построение диаграмм состояния урана (VI) и других структурообразующих элементов в равновесных водных растворах и твердых фазах.

Научная новизна. В ходе диссертационной работы предложены воспроизводимые методики синтеза и получены индивидуальные кристаллические фазы уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов. Проведено всестороннее физико-химическое исследование этих соединений.

Рентгенографические, ИК-спектроскопические, термографические и другие характеристики уранатов d- и f-переходных элементов позволили установить их состав и строение. На основании полученных данных установлены факторы, влияющие на образование соединений определенного состава и строения, исследовано состояние и роль воды в формировании их структуры, изучены общие тенденции и индивидуальные особенности строения и свойств уранатов.

Впервые проведено комплексное исследование гетерогенных водно-солевых систем с участием уранатов ряда d-, f-переходных и других элементов. В рамках работы установлены кислотно-основные границы существования, в пределах которых соединения сохраняют свою индивидуальность при контакте с водными растворами и идентифицированы продукты их гидролиза. Результаты качественного и количественного состава равновесных водных растворов позволили установить растворимость изучаемых соединений во всем интервале кислотности. Установлено влияние природы структурообразующих элементов и строения исследуемых соединений на процессы конверсии и растворимость. На основе полученных экспериментальных данных с использованием аппарата равновесной термодинамики предложена математическая модель, позволяющая проводить расчеты констант равновесия гетерогенных реакций растворения и термодинамических функций уранатов d- и f-переходных элементов.

Теоретическая и практическая значимость. Представленные в диссертации теоретические и экспериментальные результаты исследования состава, строения и свойств уранатов ряда d-, f-переходных элементов позволяют получать достоверную и практически значимую информацию о

закономерностях структурообразования соединений урана. С помощью разработанных воспроизводимых методик синтеза могут быть выделены кристаллические фазы с возможностью их использования в дальнейших исследованиях. Полученные результаты рентгенографического, химического, ИК-спектроскопического, термографического методов анализа могут быть использованы при моделировании различных процессов с участием изученных соединений для решения важных технологических и экологических задач. Предложенная физико-химическая модель описания системы «кристаллический уранат – водный раствор», рассчитанные значения констант равновесия гетерогенных реакций растворения и термодинамические функции позволяют прогнозировать формирование и поведение уранатов в ядерном топливном цикле и в биосфере.

Всестороннее и систематическое исследование уранатов важно для понимания геохимических процессов формирования и последующего превращения соединений урана в различные минеральные образования вторичного происхождения.

Приведенные в диссертации экспериментальные данные о строении, растворимости и термодинамические характеристики уранатов могут быть включены в соответствующие справочные издания и учебные пособия по неорганической химии, химической термодинамике, химии урана и использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Объектами исследования в диссертационной работе являются уранаты ряда d-, f-переходных и некоторых других элементов и их гетерогенные водно-солевые системы.

Методология и методы исследования. Для синтеза исследуемых уранатов в работе был использован метод осаждения из раствора в гидротермальных условиях. Исследование состава, строения и гидролитической устойчивости полученных соединений проводилось с использованием обширного спектра современных методов исследования, включающих рентгенофлуоресцентную спектрометрию, рентгенографию, ИК-спектроскопию, спектрофотометрию, дифференциально-термический анализ и другие методы.

Степень достоверности полученных результатов. Представленные в диссертационной работе выводы и закономерности подтверждаются большим количеством воспроизводимых результатов, полученных с помощью комплекса современных методов исследования, которые соответствуют поставленным целям и задачам.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных конференциях: 17th Radiochemical Conference (Mariánské Lázně, Czech Republic), IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev-2015” (Saint Petersburg), RAD-2016 (Nis, Serbia), а также на различных всероссийских и региональных конференциях. Полученные в ходе диссертационного исследования результаты опубликованы в 6 статьях.

По результатам работы автору неоднократно были присуждены стипендии им. Г.А. Разуваева (2014, 2015 и 2016 гг.), специальные стипендии ННГУ «Научная смена» (2014, 2015 и 2016 гг.) и специальная стипендия ННГУ для иногородних аспирантов и магистрантов (2014 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в ведущих рецензируемых журналах и 11 тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных научных конференциях.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, в поиске и разработке практических и теоретических методов их решения, в обработке, анализе, обсуждении полученных результатов и формулировке выводов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает в себя введение, главу, содержащую литературный обзор, главу с изложением экспериментальных методик, используемых реактивов, материалов, приборов и оборудования, главу с обсуждением экспериментальных данных, заключения, выводов, библиографии и приложения. Диссертация содержит 169 страниц машинописного текста, включает 47 рисунков, 45 таблиц. Список цитированной литературы включает 184 наименования публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор. Уранаты различных элементов

В настоящей главе представлен обзор научных публикаций, относящихся к исследованиям уранатов d-, f- переходных и ряда других элементов. В рамках отдельных разделов этой главы рассмотрена общая

характеристика изучаемых соединений, приведены известные методы синтеза уранатов, систематизированы данные об их строении и свойствах.

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о различной степени изученности всех уранатов d- и f- переходных элементов. Наиболее изученными являются безводные уранаты d-переходных элементов и различные соединения свинца. Исследованиям кристаллогидратов посвящены лишь единичные публикации, которые не позволяют получить полную и исчерпывающую информацию о возможности существования представительных рядов гидратированных соединений урана (VI) с d- и f- переходными элементами. При этом следует отметить практически полное отсутствие информации о химической устойчивости уранатов d-, f- переходных элементов и свинца в водных растворах. Известно всего две публикации, которые относятся к изучению растворимости триуранатов некоторых d-переходных элементов и синтетического аналога Pb-содержащего велсендерфита.

Глава 2. Экспериментальная часть. Реактивы, аппаратура, методы синтеза и исследования уранатов d-, f-переходных элементов и свинца

В этой главе изложен комплекс методов синтеза, исследования и анализа уранатов d-, f-переходных элементов и свинца, позволивший получить исчерпывающее представление о составе, строении и свойствах исследуемых соединений.

В качестве наиболее оптимального метода синтеза уранатов выбран синтез в гидротермальных условиях. В данной работе в качестве исходных реагентов использованы гидратированный оксид урана (VI) в форме скупита и соль соответствующего элемента. Разработанные воспроизводимые методики позволяют получать кристаллические фазы соединений с возможностью их использования в дальнейших исследованиях.

Состав, строение и свойства синтезированных соединений были изучены с помощью различных современных методов исследования и анализа. Элементный анализ уранатов проводили с использованием энергедисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-900 HL (Shimadzu). Массовую долю воды в образцах определяли гравиметрическим методом. Для определения рентгенографических характеристик полученных соединений, установления их фазовой индивидуальности и степени кристалличности, идентификации продуктов дегидратации, термораспада и конверсии в гетерогенных водно-солевых системах был использован рентгенографический метод. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu). Идентификацию продуктов конверсии осуществляли с помощью международной базы данных

PCPDFWIN (v. 2.02, 1999, JCPDS). Аналитическое индицирование рентгенограмм проводили с использованием программы Appleman-Evan. Установление функционального состава выполняли на ИК-спектрометре FTIR-8400S (Shimadzu). Для исследования процессов дегидратации и термораспада уранатов записывали термогравиметрическую и дифференциально-термическую кривые с помощью термоанализатора Labsys фирмы Setaram.

В рамках данной главы детально изложено разработанное физико-химическое описание гетерогенных водно-солевых систем уранатов, позволяющее вычислять константы равновесия и стандартные термодинамические функции гетерогенных реакций и участвующих в них компонентов, рассчитывать кривые растворимости и диаграммы состояния твердых фаз и насыщенных водных растворов. Математическое моделирование осуществляли в приложении Mathcad 8.0.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Особенности формирования структуры кристаллогидратов уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов

Неотъемлемой частью исследования состояния урансодержащих соединений в водных растворах является получение исчерпывающей информации об их составе и строении. В этой связи значительная составляющая диссертационной работы посвящена установлению общих закономерностей и особенностей структурообразования кристаллогидратов уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов. Результаты этих исследований представлены и систематизированы в данном разделе.

Уранаты состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd)

На первом этапе работы нами получены и исследованы производные d-переходных элементов, которые сопутствуют урану на различных стадиях ядерного топливного цикла и могут химически связываться с ним с образованием сложных оксидно-солевых соединений.

Результаты анализа показали, что полученные нами фазы аналогичны по составу и являются кристаллогидратами уранатов с общей формулой $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd). Рентгеновские характеристики всех производных данного ряда близки между собой по положению и относительной интенсивности максимумов отражения, что указывает на их полное рентгенографическое подобие. Наличие пиков на малых углах и соответствующих пинокоидальных максимумов является свидетельством принадлежности кристаллических решеток исследуемых соединений к слоистому типу (рис. 1). Аналитическое индицирование рентгено-

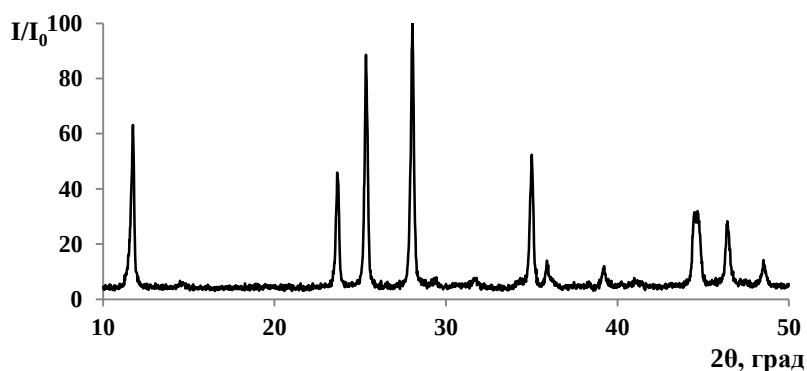


Рис. 1. Рентгенограмма ураната состава $\text{ZnU}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

грам кристаллогидратов триуранатов d-переходных элементов также подтверждает, что все соединения рассматриваемого состава структурно подобны и имеют близкие параметры элементарных ячеек в рамках орторомбической сингонии.

ИК-спектры уранатов $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ аналогичны по числу полос поглощения, их положению и относительной интенсивности, что свидетельствует об аналогичном характере искажения координационных полиэдров U (VI) и M (II) в исследуемых соединениях. Валентные колебания уранильного фрагмента $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ расположены при $905\text{--}923\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в области $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям U–O в экваториальной плоскости полиэдра.

Валентные колебания $\nu(\text{HO--H})$ объединены в интегральную полосу в интервале $3328\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ без разделения на составляющие ν_{as} и ν_{s} . Эффект интеграции обусловлен наличием разветвленной сети водородных связей в структуре исследуемых соединений. По этой же причине деформационные колебания $\delta(\text{HOH})$ ($1618\text{--}1622\text{ см}^{-1}$) смещены в коротковолновую область от значения 1595 см^{-1} , характерного для свободных молекул H_2O в газовой фазе. Плечо при $3225\text{--}3292\text{ см}^{-1}$ соответствует

валентным колебаниям гидроксидных групп $\nu(\text{U--OH})$ в составе полиэдров урана. Полосы деформационных колебаний $\delta(\text{UOH})$ расположены при $1165\text{--}1043\text{ см}^{-1}$ (рис. 2).

С целью уточнения состояния H_2O , оценки ее места и роли в структуре $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было проведено термографическое исследование (рис.3) в сочетании с методом высокотемпературной рентгенографии и ИК-спектроскопии. Низкие температуры удаления первых двух молекул воды ($69\text{--}85^\circ\text{C}$) и отсутствие каких-либо структурных изменений в результате дегидратации указывают на то, что обе молекулы H_2O не координированы

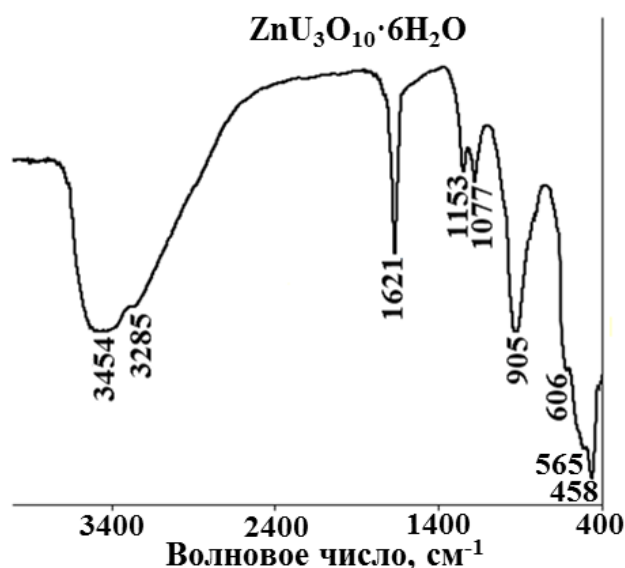


Рис. 2. ИК-спектр кристаллогидрата триураната Zn

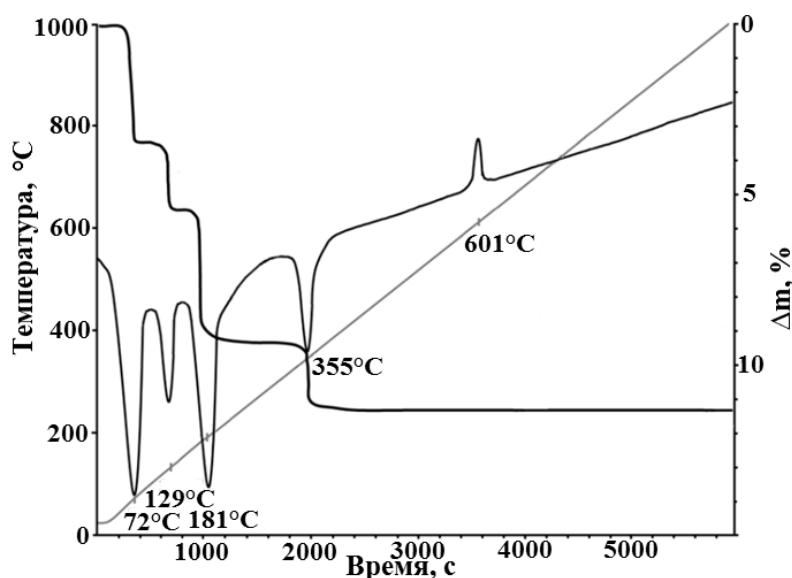


Рис. 3. Термограмма кристаллогидрата триураната Zn

формульную единицу соединения. Последующее удаление двух молекул воды из координационного окружения металла протекает в интервале температур 162-249°C в соответствии с третьим эндоэффектом на кривой ДТА. В ИК-спектрах продуктов дегидратации наблюдается исчезновение полос валентных и деформационных колебаний молекулярной воды. При этом колебания гидроксидных групп сохраняются. Такое изменение возможно, если в продукте дегидратации содержатся не молекулы воды, а эквивалентное им количество гидроксидных групп. Завершается процесс дегидратации конденсацией гидроксидных групп при 321-372°C и полным разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния. Рентгеноаморфные фазы при температурах 400-630°C экзотермически переходят в безводные кристаллические соединения с общей формулой $M^{II}U_3O_{10}$.

Таким образом, в ходе диссертационного исследования было показано, что уран химически и структурно совместим с d-переходными элементами в составе кристаллогидратов триуранатов $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd). Установлено, что все соединения данного ряда являются полными формульными, кристаллографическими и функциональными аналогами. Структура этих соединений образована слоями $[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_{2\infty}^{\delta-}$, которые состоят из урановых полиэдров. Катионные формы атомов d-переходных элементов, находящиеся в координационном окружении атомов кислорода противоположащих слоев и атомов кислорода молекулярной H_2O , связывают урановые слои друг с другом. Молекулы воды в структуре соединений расположены в межслоевом пространстве. При этом они сохраняют свою колебательную индивидуальность.

атомами U (VI) или M (II) и удерживаются в составе соединений слабыми Н-связями. Следующий эндоэффект на кривой ДТА и соответствующая ему убыль массы в интервале температур 118-174°C обусловлена частичным разрушением координационного окружения M (II) и удалением одной молекулы воды в расчете на

Уранаты свинца состава $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$

Наиболее значимым фактором, определяющим состав, строение и свойства образующихся уранатов является размерный параметр межслоевого атома. Подтверждением этому являются проведенные ранее исследования, которые свидетельствуют о том, что атом Mg образует соединение, которое по составу и строению полностью аналогично рассмотренным триуранатам d-переходных элементов. В тоже время невозможность образования аналогичного производного Ве может свидетельствовать о нижней размерной границе гексагидратов триуранатов, совпадающей с ионным радиусом Mg. С целью установления верхних ограничений с точки зрения размерных характеристик межслоевых атомов нами были получены и исследованы производные Pb.

Вопрос о возможности существования химически устойчивых фаз урана и свинца имеет принципиальное значение при решении ряда теоретических и прикладных задач, направленных на понимание химизма процессов, протекающих в окружающей среде и технологических средах, и на развитие химии урана в целом. Обусловлено это высокой вероятностью их совместного существования вследствие генетической связи в рамках радиоактивных семейств урана.

Результаты наших исследований показали, что в зависимости от продолжительности синтеза в гидротермальных условиях возможно образование уранатов свинца различного состава. Совокупность полученных результатов химического и рентгенофлуоресцентного, рентгенографического, ИК-спектроскопического и термического анализа позволяет заключить, что общие химические формулы, синтезированных в нашей работе уранатов свинца с учетом функциональности входящих в них групп могут быть представлены в следующем виде $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$.

Таким образом, было показано, что наличие верхних размерных границ межслоевых атомов гексагидратов триуранатов не допускает получение аналогичного производного Pb. Вместе с тем участие в реакциях синтеза Pb приводит к образованию полиативных форм уранатов иного состава и строения. Это, по всей вероятности, может быть обусловлено большими координационными возможностями атома Pb.

Уранаты РЗЭ состава $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr и Nd)

Нижеследующий раздел посвящен рассмотрению результатов исследования влияния РЗЭ, входящих в структуру уранатов в качестве

межслоевых атомов, на состав и строение образующихся фаз. Актуальность исследования подобных соединений обусловлена тем, что РЗЭ являются продуктами деления урана в результате его облучения в ядерном реакторе. Вместе с тем, редкие земли являются химическими аналогами актиния и ряда актиноидов со степенью окисления +3, входящих в состав ядерного топлива, и вследствие этого их уранаты могут служить моделями для изучения последних. Проведенные исследования показали, что в зависимости от природы РЗЭ возможно образование трех рядов уранатов.

Рассмотрим производные La, Ce, Pr и Nd, которые в соответствии с ре-

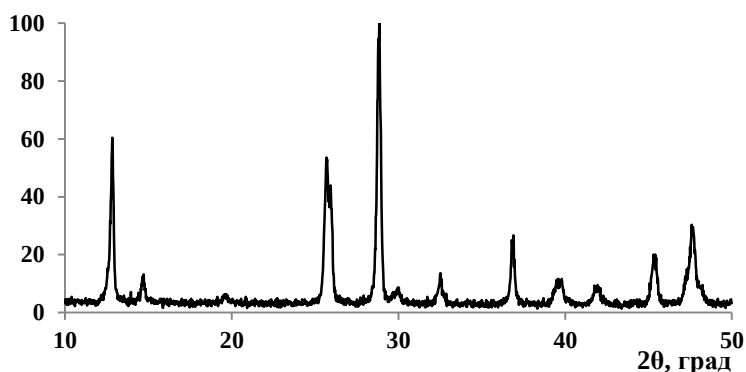


Рис. 4. Рентгенограмма ураната $\text{LaU}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

зультатами химического и рентгенофлуоресцентного анализа являются гексагидратами триуранатов с общей формулой $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все уранаты данного ряда являются рентгенофазовыми аналогами. При этом кристаллические решетки триуранатов РЗЭ, аналогично ра-

нее рассмотренным производным d-переходных элементов, имеют слоистое строение (рис.4).

В ИК-спектрах уранатов $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно выделить четыре группы полос поглощения, соответствующие колебаниям уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$, U-O в экваториальной плоскости полиэдра урана, молекулярной H_2O и уран-гидроксидных групп (рис.5).

В соответствии с результатами термического анализа, первые три молекулы цеолитоподобной воды удаляются из структуры $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 93-120°C. Высокие температуры второго этапа дегидратации (196-221°C) могут быть обусловлены тем, что часть молекул H_2O координированы межслоевыми атомами М (III). При этом в ИК-спектре наблюдается исчезновение полос поглощения молекулярной H_2O с сохранением колебаний UOH. Этот факт наряду с отсутствием каких-либо иных процессов кроме дегидратации дает основание полагать, что

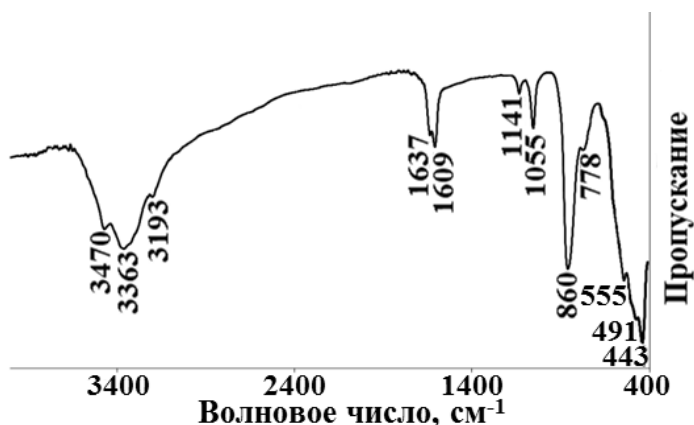


Рис. 5. ИК спектр соединения состава $\text{LaU}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

формульная единица исследуемых соединений может быть записана в следующем виде $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$. Полное обезвоживание гексагидратов триуранатов в результате конденсации гидроксогрупп в составе UOH наблюдается в температурном интервале 317-352°C и сопровождается полным разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния.

Таким образом, совокупность полученных результатов исследований свидетельствует о том, что РЗЭ от La до Nd образуют структурно-родственные гексагидраты триуранатов $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ со слоистым строением. Все соединения данного ряда проявляют выраженную формульную, рентгенографическую и функциональную аналогию.

Уранаты РЗЭ состава $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (M^{III} –Nd, Sm, Eu, Gd и Dy)

Изменение координационных возможностей при переходе от Nd к Sm находит отражение в формировании уранатов иного состава и строения. Участие в реакциях синтеза Nd, Sm, Eu, Gd и Dy приводит к получению формульных, структурных и функциональных аналогов состава $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$.

Гексауранаты Nd, Sm, Eu, Gd и Dy по результатам рентгенофазового анализа являются рентгенографическими аналогами и имеют слоистое строение. Все они характеризуются близкими значениями параметров “a” и “b”, которые определяются размерными характеристиками слоя (табл. 1). Величина параметра элементарной ячейки “c”, связанная с межслоевым расстоянием d_{002} , незначительно уменьшается при переходе к производным РЗЭ с меньшими ионными радиусами. Аналогичная тенденция наблюдается и для объемов элементарных ячеек.

Таблица 1.

Параметры элементарных ячеек уранатов ряда $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$

M^{III}	a. Å	b. Å	c. Å	объем ячейки, Å ³
Nd	14.277±0.012	12.186±0.008	14.965±0.008	2604±2
Sm	14.267±0.022	12.181±0.015	14.914±0.015	2592±4
Eu	14.236±0.024	12.162±0.017	14.891±0.017	2578±4
Gd	14.218±0.023	12.162±0.016	14.855±0.016	2569±4
Dy	14.218±0.027	12.176±0.018	14.828±0.019	2567±5

Для гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy в ИК области активны колебания тех же функциональных групп четырех видов, что и для ранее изученных соединений (рис. 6).

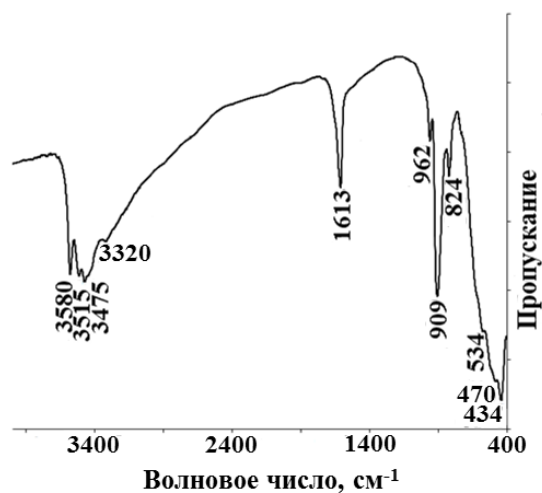


Рис. 6. ИК-спектр ураната состава $\text{EuU}_6\text{O}_{19.5} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Нагревание гексауранатов РЗЭ до 195-203°C приводит к удалению семи из десяти молекул воды на формульную единицу соединений. Процесс дегидратации завершается удалением последних трех молекул воды при 302-332°C и сопровождается полным разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния.

Таким образом, Nd, Sm, Eu, Gd и Dy образуют устойчивые соединения с ураном в виде гексауранатов состава $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Все производные данного ряда получены и

исследованы впервые.

Уранаты РЗЭ состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb и Y)

В процессе синтеза уранатов было установлено, что ряд РЗЭ иттриевой группы, среди которых нами рассмотрены Dy, Ho, Er, Yb и Y, образуют соединения, отличающиеся от ранее рассмотренных по составу и строению. По результатам химического и рентгенофлуоресцентного анализа полученные соединения являются диуранатами и их формульная единица может быть записана в следующем виде $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$.

Подтверждением рентгенографической аналогии всех диуранатов РЗЭ являются результаты рентгенофазового анализа. Отсутствие на рентгенограммах образцов максимумов отражения в области малых дифракционных углов, характерных для рассмотренных ранее уранатов и большинства уранильных соединений, может являться признаком того, что слоистый тип структуры в диуранатах Dy, Ho, Er, Yb и Y не реализуется.

Анализ ИК-спектроскопических характеристик соединений показал присутствие полос поглощения, соответствующих двум видам колебательных фрагментов. Это колебания уранильной группировки $\text{UO}_2^{\delta+}$ и колебания U-O в экваториальной плоскости полиэдра урана (рис. 7). Понижение волнового числа $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ (870-881 cm^{-1}) в сравнении с ранее исследованными уранатами является следствием удлинения связи $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}$.

Выполненные на следующем этапе высокотемпературные рентгеновские измерения в широком интервале температур 20-1000°C являются подтверждением формирования неслоистого типа структуры диуранатов РЗЭ. Все исследуемые соединения проявляют высокую термическую устойчивость и сохраняют свою кристаллическую

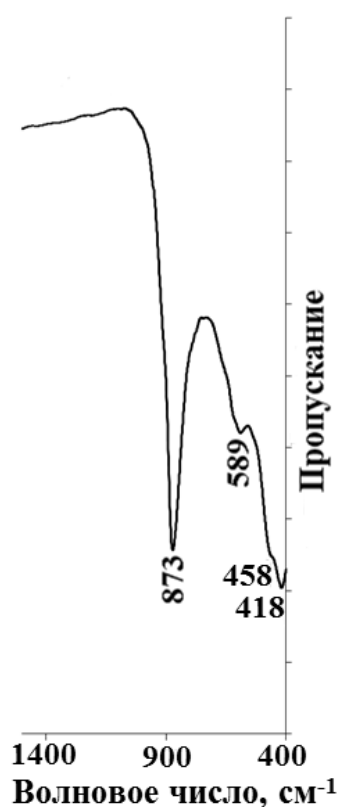


Рис. 7. ИК-спектр ураната состава $\text{DyU}_2\text{O}_{7.5}$

индивидуальность до 700°C . При температурах выше 700°C происходит превращение $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$ в сложные оксиды состава $\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{UO}_3$.

Таким образом, синтезированы и исследованы безводные диуранаты Dy, Ho, Er, Yb и Y. Все производные данного ряда соединений проявляют формульную, рентгенофазовую и функциональную аналогию.

Подводя итог исследованию уранатов РЗЭ необходимо отметить их отличие от ранее рассмотренных производных d-переходных элементов, проявляющееся в формировании соединений различного состава и строения в зависимости от природы лантаноида. Подобная тенденция хорошо согласуется с увеличением размерных характеристик РЗЭ, допускающих большее число структурных типов, участвующих в образовании уранатов. При этом стоит отметить аналогию в закономерностях структурообразования всех кристаллогидратов уранатов РЗЭ

$(\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ и d-переходных элементов $(\text{M}^{\text{II}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O})$. Она проявляется в формировании слоистого типа кристаллической решетки в структурах всех рассматриваемых соединений, аналогично межслоевому положению и связывающей роли атомов металлов и функции молекулярной воды, как компенсатора координационной емкости межслоевых атомов. Иное строение имеют безводные диуранаты $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$. Результаты рентгенографического анализа свидетельствуют об отсутствии слоистого мотива в структуре этих соединений. Их отличительной особенностью также является высокая температурная устойчивость.

Состояние кристаллогидратов уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов в гетерогенных водно-солевых системах

Любое направление использования урансодержащих соединений затрагивает вопросы их состояния в водных средах. Однако химическая устойчивость уранатов до настоящего времени практически не изучена. В этой связи важная часть работы посвящена исследованию гетерогенных водно-солевых систем с участием уранатов d- и f-переходных элементов, которое включает в себя два основных аспекта. Во-первых, это всестороннее изучение отдельных фаз и компонентов гетерогенных систем с помощью

комплекса современных методов. Во-вторых, это использование полученных экспериментальных данных для теоретического описания исследуемых систем с помощью предложенной в диссертационной работе физико-химической модели. Эта модель позволяет рассчитывать важнейшие термодинамические константы и прогнозировать состояние уранатов d- и f-переходных элементов в водных растворах при различных условиях.

Состояние уранатов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd) в насыщенных водных растворах

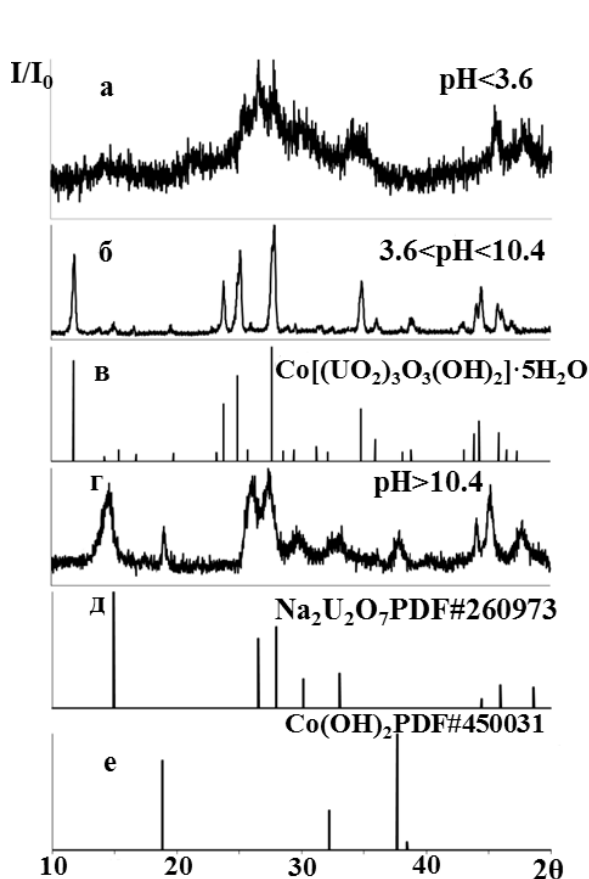


Рис. 8. Рентгенограммы донных фаз системы « $Co[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (кр) – водный раствор» при различной кислотности (а, б, г – наши данные; в – штрих-рентгенограмма исходного образца; д, е – литературные данные)

Уранаты d-переходных элементов химически устойчивы в широком, но ограниченном кислотно-основном интервале при pH от 3.3-6.8 до 9.4-12.4 (рис.8 (б,в), 5). За пределами установленных интервалов существования структура уранатов d-переходных элементов разрушается с образованием соединений иного состава и строения, которые проявляют большую устойчивость в соответствующих условиях. В кислой среде при pH от 3.0 до 3.8 в структурах всех уранатов d-переходных элементов происходит нарушение дальнего порядка и аморфизация кристаллических фаз (рис. 8 (а)).

В щелочной среде происходит разрушение структуры исследуемых соединений с образованием $M^{II}(OH)_2$ и $Na_2U_2O_7$ в донной фазе (рис. 8 (г,д,е)).

Результаты исследования водных растворов, равновесных с донными фазами, хорошо согласуются с

описанными процессами конверсии (рис. 9(б)). В интервале кислотности, в котором исследуемые соединения сохраняют свою структуру, U (VI) и M (II) переходят в раствор в стехиометрическом соотношении. Это свидетельствует о том, что в данных условиях взаимодействие уранатов d-переходных элементов с водными растворами ограничивается лишь конгруэнтным растворением соединений. При образовании в донной фазе соединений

вторичного происхождения стехиометрическое соотношение концентраций элементов в растворе нарушается.

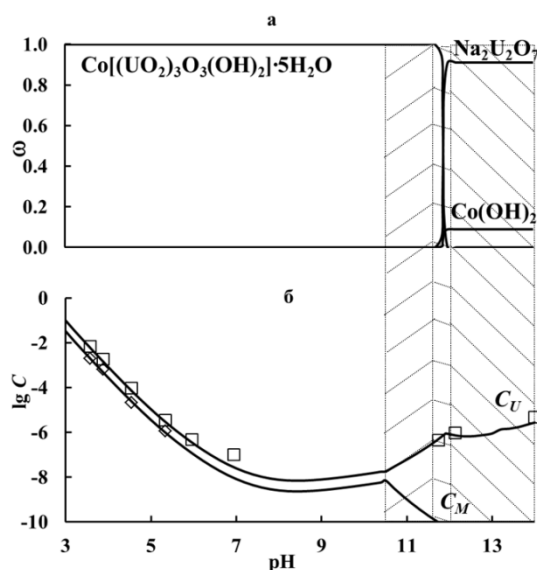


Рис. 9. (а) – зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды в системе « $\text{Co}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – водный раствор»; (б) – зависимость концентраций U (VI) и M (II) в растворе от кислотности среды в системе « $\text{Co}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – водный раствор»: расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные – точки

В щелочной среде при $\text{pH} > 9.4-12.4$, где происходит полное разрушение структуры уранатов, концентрации U (VI) и M (II) определяются величинами растворимости образующихся в результате конверсии труднорастворимых диураната $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и гидроксида $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$, соответственно.

В целом, растворимость уранатов d-переходных элементов в кислотно-основном интервале их существования в зависимости от кислотности среды изменяется на несколько порядков. Она минимальна в нейтральной и слабощелочной среде и по расчетным данным в этих условиях находится на уровне 10^{-9} моль/л. В кислой и щелочной среде растворимость исследуемых соединений

увеличивается на несколько порядков до $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л.

Полученные экспериментальные данные о растворимости уранатов d-переходных элементов были использованы для расчета значений констант равновесия гетерогенных реакций растворения.

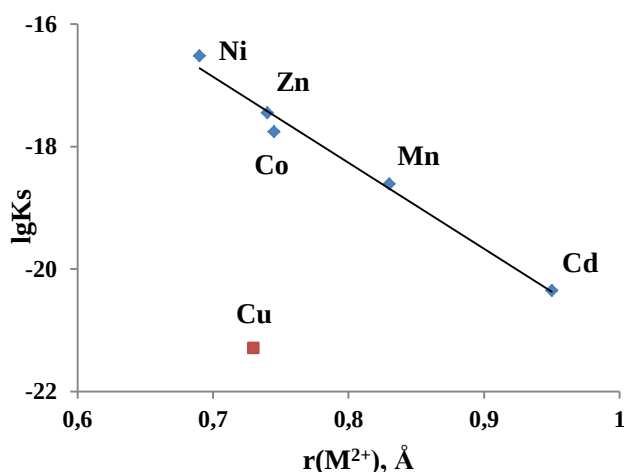


Рис. 10. Зависимость $\lg K_s$ от ионного радиуса межслоевого атома для уранатов d-переходных элементов

Из рис. 10 видно, что значения K_s монотонно уменьшаются с увеличением радиуса межслоевого атома. Это по всей вероятности обусловлено уменьшением энергии гидратации ионов M^{2+} в указанном ряду. Исключение производного меди из представленной зависимости может быть обусловленными эффектом Яна-Теллера.

Таким образом, химическая устойчивость уранатов d-переходных элементов

определяется в первую очередь кислотностью среды и в меньшей степени зависит от вида межслоевого атома, что хорошо согласуется с аналогичным строением исследуемых соединений.

Состояние уранатов свинца в насыщенных водных растворах

Следуя логике изложенной в предыдущем разделе, далее рассмотрим состояние производных свинца в насыщенных водных растворах.

Несмотря на различие в составе синтезированных уранатов свинца и d-переходных элементов, их аналогичная урановая основа обуславливает общие закономерности изменения химической устойчивости рассматриваемых соединений в зависимости от различных свойств гетерогенных водно-солевых систем. Уранаты свинца, также как и соединения d-элементов, характеризуются широкими кислотно-основными интервалами существования (рН от 2 до 13.2). За пределами установленных интервалов их структура разрушается в следствие аморфизации в сильнокислой среде и образования более устойчивого $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в сильнощелочной среде. В интервале кислотности, в котором уранаты свинца сохраняют свою структуру, наблюдается их конгруэнтное растворение. В сильнощелочной и кислой среде стехиометрическое соотношение концентраций U (VI) и Pb (II) нарушается. В целом, растворимость исследуемых соединений изменяется по параболической зависимости с минимумом при рН 8-8.2.

Состояние уранатов $M^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr и Nd) в насыщенных водных растворах

Ранее было показано, что РЗЭ в зависимости от природы атомов образуют три ряда уранатов различного состава и строения. Рассмотрим, как различие в составе и строении исследуемых соединений отражается на их свойствах, и начнем с триуранатов La, Ce, Pr и Nd.

В целом их поведение в водных растворах подчиняется тем же закономерностям, что и аналогичные соединения d-переходных элементов. Триуранаты РЗЭ сохраняют свою кристаллическую индивидуальность при контакте с водными растворами во всем исследуемом интервале кислотности при рН от 3 до 14.

В диапазоне рН, в котором уранаты La, Ce, Pr и Nd сохраняют свою структуру, U (VI) и M (III) присутствуют в водном растворе в стехиометрическом соотношении. Конгруэнтное растворение уранатов хорошо согласуется с их устойчивостью и отсутствием вторичных донных фаз в этих условиях.

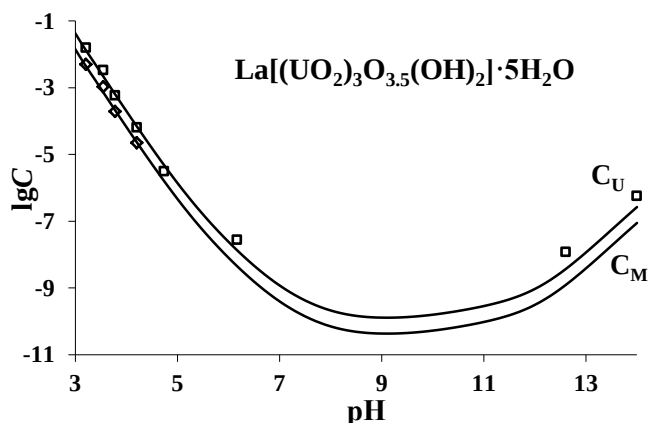


Рис. 11. Зависимость концентраций U (VI) и M (III) в растворе от кислотности среды в системе « $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (кр) – водный раствор»: расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные – точки

Растворимость $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ ($S = 3 \cdot C_U = C_M$) в зависимости от кислотности среды варьирует в широком диапазоне величин, включающем 7-8 порядков. По результатам экспериментальных исследований и теоретических расчетов, она изменяется по параболической зависимости и

достигает минимальных значений на уровне $10^{-11} - 10^{-10}$ моль/л при pH 8-10 (рис.11). При увеличении кислотности и щелочности среды растворимость исследуемых уранатов существенно возрастает. При одинаковом значении pH растворимость соединений в рамках исследуемого ряда $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ ($M^{III} - La, Ce, Pr, Nd$) изменяется в гораздо меньшей степени, чем в зависимости от кислотности среды, что хорошо согласуется с их аналогичным строением.

Состояние уранатов $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ ($M^{III} - Nd, Sm, Eu, Gd$ и Dy) в насыщенных водных растворах

Наиболее существенное влияние на состояние уранатов $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ в водных растворах, также как и изученных ранее соединений, оказывает кислотность среды. Рассматриваемые в этом разделе $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ сохраняют свою структуру при контакте с водными растворами в интервале pH от 2 до 11.5-12. Экспериментально установленные интервалы существования уранатов $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ хорошо согласуются и с расчетными данными (рис. 12). В кислой среде при pH менее $2.2 \div 2.7$ структура всех исследуемых соединений аморфизуется. В сильнощелочной среде $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ полностью разрушаются и конвертируют в более устойчивые и менее растворимые в соответствующих условиях $Na_2U_2O_7$ и $M^{III}(OH)_3$.

Концентрации U (VI) (C_U) и элемента M (III) (C_M) в насыщенных водных растворах гексауранатов РЗЭ изменяются в зависимости от кислотности среды таким же образом, как и в системах ранее изученных уранатов (рис. 12). Это выражается в стехиометрическом соотношении U (VI)

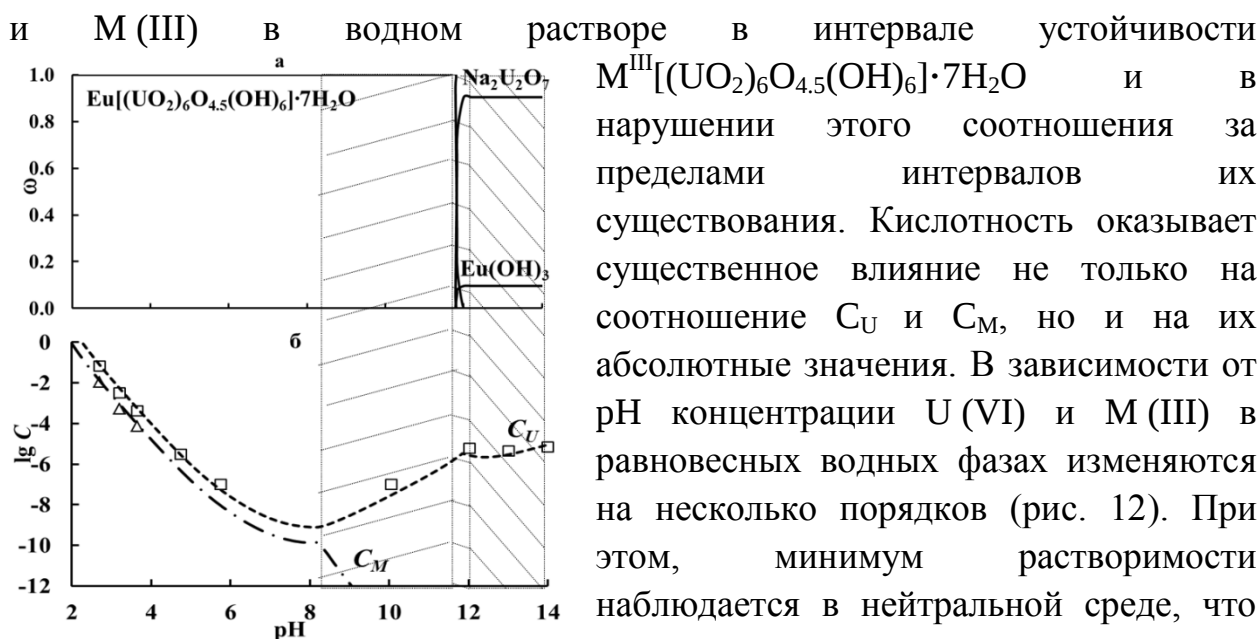


Рис. 12. (а) - зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды в системе « $Eu[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (кр) – водный раствор»; (б) – зависимость концентраций U(VI) и М(III) в растворе от кислотности среды в системе « $Eu[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (кр) – водный раствор»: расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные – точки

хорошо согласуется с ионно-молекулярным составом насыщенных водных растворов (рис.13). При pH 7–8 в водных растворах присутствуют ионно-молекулярные формы U (VI) с минимальным зарядом, что и обуславливает минимальную растворимость соединений в этих условиях.

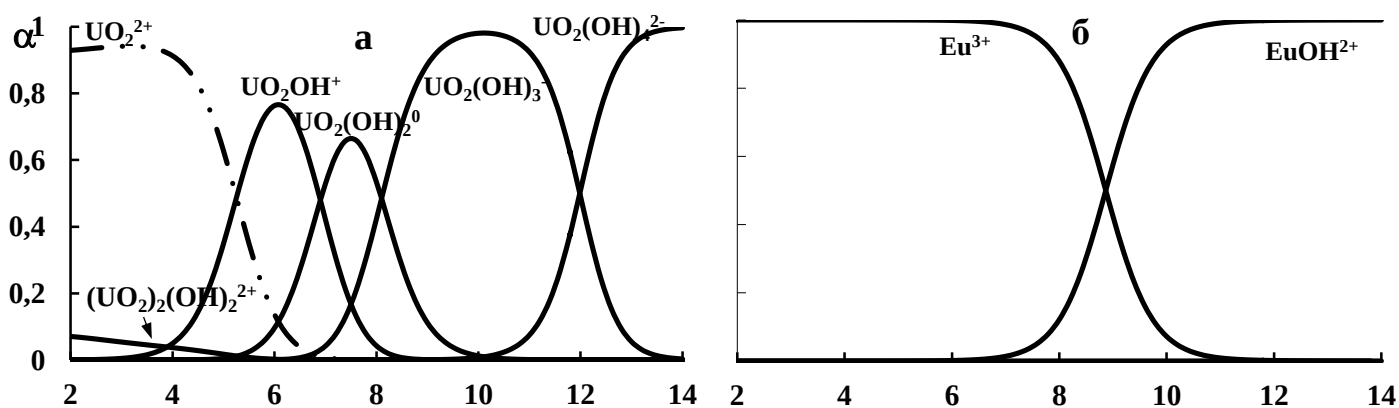


Рис. 13. Диаграммы состояния U (VI) и Eu (III) в насыщенных водных растворах $Eu[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$

Состояние уранатов $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb и Y) в насыщенных водных растворах

Экспериментальное исследование и моделирование состояния гетерогенных систем « $M^{III}U_2O_{7.5}$ (кр) – водный раствор» показало, что

диуранаты РЗЭ сохраняют свою структуру при контакте с водными растворами в широком диапазоне рН от 2.2-2.8 до 14. В интервале гидролитической устойчивости исследуемых соединений зависимость их растворимости от рН среды имеет параболический вид, характерный для всех рассмотренных ранее уранатов и большинства урановых соединений. Наибольшую устойчивость и меньшую растворимость исследуемые соединения проявляют при рН 9-11.

Подводя итог исследованию химической устойчивости уранатов необходимо отметить, что их аналогичная урановая основа во многом определяет одинаковый характер влияния различных факторов на их растворимость. Все исследуемые в диссертации уранаты характеризуются высокой химической устойчивостью, которая находит отражение в широких кислотно-основных интервалах существования и низкой растворимости. За пределами кислотно-основных интервалов существования уранатов их структура разрушается в следствии аморфизации или образования соединений вторичного происхождения. Растворимость исследуемых уранатов существенно зависит от кислотности среды. Минимум растворимости приходится на слабощелочные и щелочные растворы. В кислой и сильнощелочной среде она значительно увеличивается. По данным о растворимости рассчитаны константы гетерогенных реакций растворения и функции Гиббса образования 22 уранатов. Все значения получены впервые.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны воспроизводимые методики синтеза уранатов d-, f- переходных элементов и свинца, которые позволяют получать индивидуальные соединения в кристаллическом состоянии. Синтезировано 22 соединения состава $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd), $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy), $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb, Y), $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$.
2. Методами рентгенографии, рентгенофлуоресцентной спектromетрии, спектрофотометрии, дифференциального термического анализа и ИК-спектроскопии изучен состав и строение исследуемых соединений. Установлено, что все соединения в рамках каждого из рядов $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$, $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$, $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$, $M^{III}U_2O_{7.5}$ являются формульными, рентгенографическими и функциональными аналогами.
3. Установлено, что основным параметром, определяющим возможность существования представительных рядов уранатов аналогичного состава

и строения, является ионный радиус соответствующего элемента. Природой M^k определяются формы координационных полиэдров элементов и порядок их связывания в структуре. Все кристаллогидраты уранатов имеют слоистое строение. Основу структуры соединений образуют отрицательно заряженные слои, состоящие из уран-кислородных полиэдров и объединенные в трехмерную стабильную решетку посредством катионных форм металлов и молекул воды, расположенных в межслоевом пространстве. Диуранаты состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb, Y) отличаются отсутствием воды в структуре и характеризуются иным строением.

4. Проведено комплексное исследование состояния уранатов в водных растворах. Установлено, что однотипная урановая основа обуславливает общие закономерности изменения их химической устойчивости в зависимости от различных свойств гетерогенных водно-солевых систем. Наиболее существенное влияние на растворимость уранатов оказывает кислотность среды, которая определяет кислотно-основные интервалы существования, природу продуктов конверсии, качественный и количественный состав насыщенных водных растворов. В целом, все соединения проявляют высокую химическую устойчивость, при этом минимум растворимости наблюдается в нейтральной и слабощелочной среде.
5. Разработана физико-химическая модель описания гетерогенных водно-солевых систем исследуемых уранатов. С помощью предложенной модели и полученных экспериментальных данных рассчитаны значения констант равновесия реакций растворения и другие термодинамические константы, характеризующие свойства 22 труднорастворимых уранатов.
6. На основе расчетных констант с использованием предложенного в данной работе физико-химического описания было проведено моделирование состояния исследуемых соединений в водных растворах в широком интервале кислотности среды. Полученные диаграммы состояния водных растворов и твердых фаз, кривые растворимости и термодинамические расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают изложенные закономерности процессов конверсии и растворения уранатов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование триуранатов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot nH_2O$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) / Н.Г. Черноруков,

- О.В. Нипрук, А.В. Князев, М.И. Арова, **К.А. Чаплиёва** // ЖНХ. 2013. Т.58. № 1. С. 11-16.
2. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ ($M^{III} - Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова, **К.А. Чаплиёва** // ЖОХ. 2014. Т.84. № 1. С. 8-14.
3. Нипрук, О.В. Синтез и исследование триуранатов марганца и кобальта состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Г.Н. Черноруков, **К.А. Чаплиёва** // Радиохимия. 2015. Т.57. № 6. С. 490-493.
4. Нипрук, О.В. Исследование триуранатов никеля и цинка состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Г.Н. Черноруков, **К.А. Чаплиёва** // Неорганические материалы. 2016. Т.52. № 5. С. 504-509.
5. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ураната свинца (II) $Pb(UO_2)_2O_2(OH)_2 \cdot H_2O$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Р.В. Абражеев, **К.А. Чаплиёва** // ЖОХ. 2016. Т.86. № 9. С. 1414-1418.
6. Nipruk, O.V. Synthesis and study of hexauranates $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ ($M^{III} - Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$) / O.V. Nipruk, N.G. Chernorukov, **K.A. Chaplieva** // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 2017. V.314. P. 1405-1416.
7. Арова, М.И. Синтез и исследование полиуранатов d-переходных элементов / М.И. Арова, **К.А. Чаплиёва** // Сборник тезисов докладов VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2012». Димитровград 2012. С 95.
8. **Chaplieva, K.A.** Synthesis and research of the hydrated oxide U(VI) with general formula $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ / **K.A. Chaplieva**, N.G. Chernorukov, O.V. Nipruk, E.L. Kostrova // Book of abstracts. 17th Radiochemical Conference. Marianske Lazne, Czech Republic 2014. P 204.
9. **Chaplieva, K.A.** Synthesis and study of uranates with general formula $M^{III}U_2O_{7.5}$ ($M^{III} - Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) / **K.A. Chaplieva**, O.V. Nipruk, E.L. Kostrova // IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev- 2015”. Saint Petersburg. 2015 P 28.
10. **Чаплиёва, К.А.** Синтез и исследование уранатов ряда d- и f-переходных элементов. / **К.А. Чаплиёва**, Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Е.Л. Кострова // Сборник тезисов докладов VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2015». Железногорск. 2015. С. 88.
11. **Chaplieva, K.A.** Synthesis and study of plumbum urinate with general formula $Pb(UO_2)_2O_2(OH)_2 \cdot H_2O$. / **K.A. Chaplieva**, O.V. Nipruk, N.G. Chernorukov, E.L. Kostrova // Book of abstracts.RAD-2016, Nis, Serbia. 2016. P. 391.