



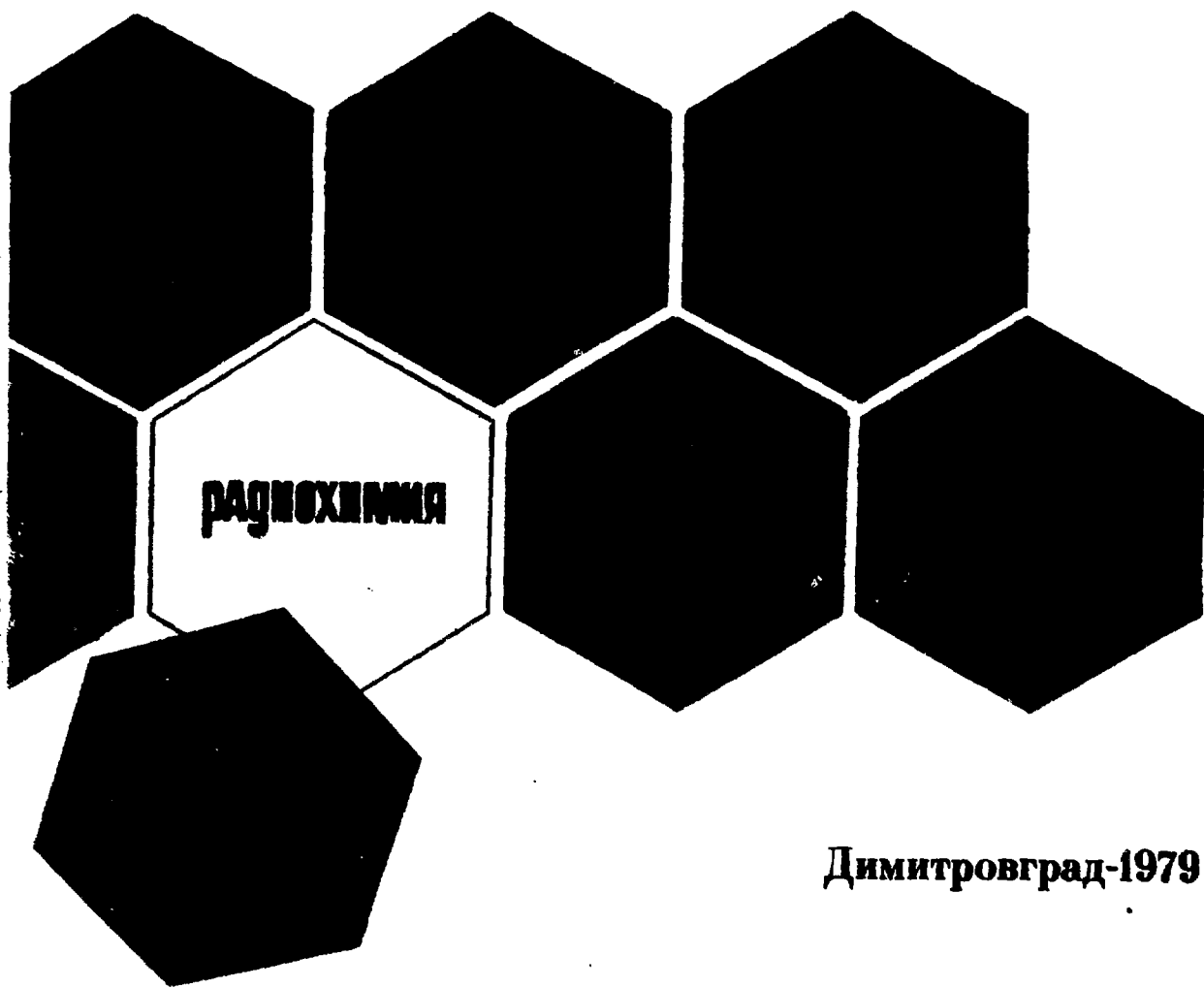
НИИАР-16(375)

Научно исследовательский институт
атомных реакторов им. В.И.Ленина

Ю.Ф.Волков, Г.И.Висящева, С.В.Томилин,
И.И.Капшуков, А.Г.Рыков

86180 2-1-11

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ КАРБОНАТНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНЫХ
АКТИНОИДОВ**



Дмитровград-1979

УДК 547.736+422:386.799

Ю.ф.Волков, Г.И.Висяшева, С.В.Томилин,
И.И.Капшук, А.Г.Рыков

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
КАРБОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНЫХ
АКТИНОИДОВ

Препринт НИИАР-16(375), Димитровград, 1979, с.1-30

Р е ф е р а т

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллического строения соединений $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (I) и $M_4AnO_2(CO_3)_2 \cdot 5 \cdot nH_2O$ (II), где $M=Na, K$ и Rb ; $An=Np$ (У), Pu (Ф) и Am (Ц). Определена общая структурная схема карбонатных соединений пятивалентных актиноидов, в основе которой лежит взаимное замещение атомов актиноидных элементов и атомов щелочных металлов. Показано, что основным структурным элементом различных карбонатных соединений являются анионные слои переменного состава $[M_x(AnO_2)_{1-x}CO_3]$, где x может принимать значения от 0 до 1. Установлено, что в структурном отношении соединения (I) и (II) записываются в виде $M_2[MAnO_2(CO_3)_2] \cdot nH_2O$ (I) $M_2[M_{1,2}(AnO_2)_{0,8x}x(CO_3)_2] \cdot nH_2O$ (II) и являются крайними членами непрерывного ряда соединений $M_2[M_{1+x}(AnO_2)_{1-x}(CO_3)_2]x \cdot nH_2O$, где $0 \leq x \leq 0,2$. На основе установленной закономерности кристаллического строения карбонатов рассмотрена возможность образования карбонатных соединений различного состава.



Научно-исследовательский институт
атомных реакторов им. В.И.Ленина
(НИИАР) 1979г.

1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени имеется достаточно большое число работ, посвященных синтезу и исследованию карбонатных соединений нептуния (У), плутония (У) и америция (У) с катионами щелочных металлов [1-17]. Все известные карбонаты по составу, структуре и свойствам можно представить в виде нескольких характерных типов соединений: $MAnO_2CO_3$ ($An = Np, Pu, Am$, $M = K, Rb, Cs, NH_4$ [1-4]; $MAnO_2CO_3 \cdot nH_2O$ ($An = Np, Pu, Am$, $M = K, NH_4$, $n \neq const$) [5-9]; $MAnO_2CO_3 \cdot nH_2O$ ($An = Np$, $M = Li, Na$, $n = 0, 1, 2, 3$ и $3,5$) [9-11]; $M_{0.6}AnO_2(CO_3)_{0.8} \cdot nH_2O$ ($An = Np$, $M = Na$, $n = 2,5$ и $0,7$) [12]; $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($An = Np, Pu, Am$, $M = K$) [13-15]; $M_5AnO_2(CO_3)_3$ ($An = Np, Am$, $M = K, Cs$) [16-17]. В кристаллоструктурном отношении указанные соединения в целом изучены ещё недостаточно полно. Кроме того, в работах [1,9,14] обращалось внимание на неоднозначность данных, получаемых при химическом анализе состава некоторых соединений. В частности, в работах [9,14] сообщалось о двух типах соединений, образующихся в системе $K_2CO_3 - AnO_2^+ - H_2O$ при повышенных концентрациях K_2CO_3 . Эти соединения условно классифицировались как две кристаллические модификации А и В $K_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$. Причем отмечалось, что соотношение $K^+ : AnO_2^+ : CO_3^{2-}$ для модификации В близко к 3:1:2, а для модификации А наблюдается откло-

нение от стехиометрии в сторону избыточного содержания K_2CO_3 , увеличивающегося с ростом концентрации карбоната калия в растворе. С другой стороны, модификацию А невозможно было интерпретировать как $K_5AnO_2(CO_3)_3$, так как соотношение $AnO_2^+ : CO_3^{2-}$ в кристаллической фазе имело промежуточное значение между 1:2 и 1:3. Поэтому сделать определенные выводы относительно состава модификации А было затруднительно.

В настоящей работе приводятся результаты определения кристаллической структуры соединений типа

$M_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$, где $M = Na, K$ и Rb , а $An = Np, Pu$ и Am , и на основе установленных особенностей кристаллического строения рассматривается общая структурная схема образования карбонатных соединений [12].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве основного экспериментального материала для определения кристаллического строения карбонатов послужили результаты анализа порошковых рентгенограмм двух модификаций А и В $K_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$, где $An = Np, Pu$ и Am [15], и результаты анализа порошковых рентгенограмм вновь синтезированных аналогичных соединений $M_3NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$, где $M = Na$ и Rb . В системе $Na_2CO_3 - NpO_2^+ - H_2O$ так же, как и в системе $K_2CO_3 - NpO_2^+ - H_2O$, рентгенографически обнаружены две кристаллические модификации. Одна из них (В) была получена при сливании растворов $Np(V)$ и 0,3-1,7 моль/л Na_2CO_3 , другая (А) - при взаимодействии гидроокиси $Np(V)$ с раствором 2,4 моль/л Na_2CO_3 . В системе $Rb_2CO_3 - NpO_2^+ - H_2O$ в области 1-3,8 моль/л Rb_2CO_3 была обнаружена одна фаза, которая по данным рентгенографического анализа отнесена нами к В-модификации. Химический анализ осадков, полученных в системе $Na_2CO_3 - NpO_2^+ - H_2O$, показал, что мольные отношения $Na^+ : NpO_2^+ : CO_3^{2-}$ равны 3,15:1:2,01 и 3,9:1:2,4

соответственно для В-и А-модификаций. Аналогичные результаты относительно химического состава были получены нами для двух модификаций $K_3 NpO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ [15].

В табл.1 приведены кристаллографические параметры изученных соединений, полученные на основе индицирования порошковых рентгенограмм. Эти соединения относятся к трем типам симметрии: моноклинной $Na_3 NpO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (В); ромбической $K_3 AnO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (В) и гексагональной или псевдогексагональной $M_3 AnO_2 \cdot nH_2O$ (А), где $M = Na, K$ и $Rb_3 NpO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (В). В связи с этим интересно отметить, что ещё в работе [1] говорилось о получении карбонатных соединений $Np(V)$, $Pu(V)$ и $Am(V)$ с катионами Na и K (кроме гексагональных кристаллов $MAnO_2 CO_3$), которые по данным оптического и рентгенографического анализов были отнесены к двум типам симметрии, причем натриевые производные - к моноклинной, а калиевые - к ромбической сингонии. К сожалению, рентгенографические данные в работе не приведены, а точный состав соединений тогда не был установлен. В работе [1] также указывается (без подробностей) на очевидный беспорядок в орторомбической фазе $K - Am(V) - CO_3$. Хотя эти соединения относятся к различным типам симметрии, в структурном отношении они должны иметь много общего. Это следует из анализа порошковых рентгенограмм соединений (рис.1), которые вполне индивидуальны, но значительное сходство дифракционных картин указывает на наличие между ними тесного структурного родства. Рентгенограммы соединений типа А характеризуются одновременным присутствием острых и размытых диффузных линий. Особенно этот эффект проявляется на рентгенограммах соединения $Na_3 NpO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (А) (рис.1,б). При нагревании образцов типа А в пределах от 20 до 400°C происходит постепенное обострение размытых линий, за исключением первой, и изменение межплоскостных расстояний. Сходство рентгенограмм соединений типа А и В, как видно из рис.1, заключается в том, что в обоих случаях имеется общая часть дифракционных ли-

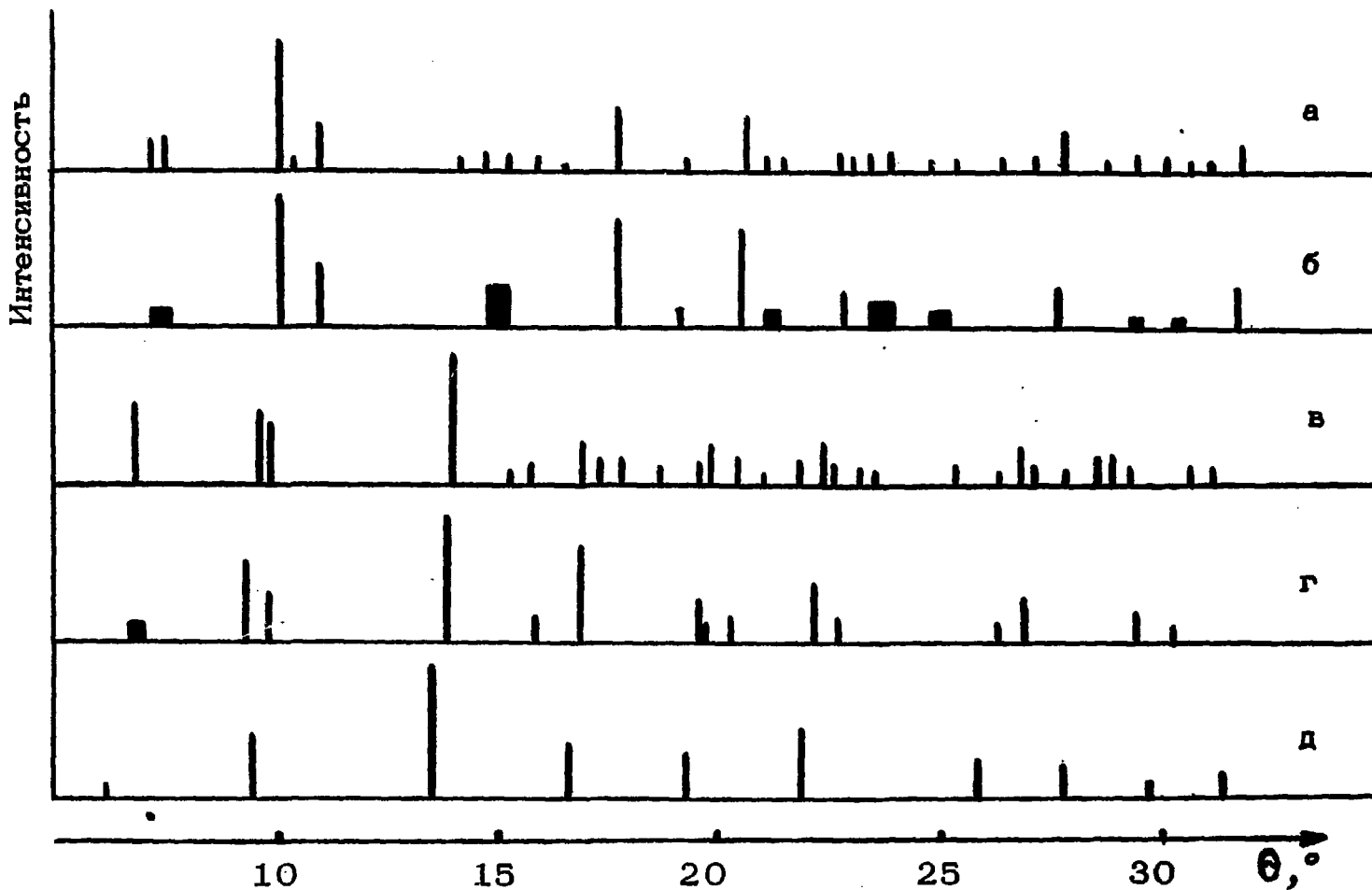


Рис.1. Штрихрентгенограммы соединений: а - $\text{Na}_3 \text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (B);
 б - $\text{Na}_3 \text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (A); в - $\text{K}_3 \text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (B);
 г - $\text{K}_3 \text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (A); д - $\text{Rb}_3 \text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (B);
 (излучение - CuK_α)

ний, местоположение которых изменяется незначительно. Рентгенограммы типа В характеризуются большим числом дифракционных линий, причем в местах, соответствующих размытым линиям, образуются одна или несколько острых слабых линий. Сравнительный анализ большого количества рентгенограмм соединений $Np(V)$ с натрием и калием, полученных в различных опытах, показал, что наряду с двумя типами рентгенограмм, приведенных на рис.1, имеется серия промежуточных рентгенограмм, указывающих на непрерывное изменение дифракционной картины от одного типа к другому. Соединения $M_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (А), $M = Na$ и K и $Rb_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (В) в первом приближении имеют гексагональную симметрию; все дифракционные линии, за исключением первой, индицируются в гексагональной ячейке с параметрами, указанными в табл.1. Гексагональная субструктура отчетливо проявляется на рентгенограммах соединений $Na_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot x \cdot nH_2O$ (В) и $K_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (В) (рис.1), где все сильные дифракционные линии индицируются в гексагональной ячейке. Псевдогексагональность этих соединений отражается также в соотношениях ромбических осей a/b , величина которых близка к $\sqrt{3}$ (табл.1). Для соединения $Na_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (В) отклонение угла моноклинности от прямого невелико ($2,5^\circ$), поэтому соединение в первом приближении можно описывать в ромбических осях так же, как и $K_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot x \cdot nH_2O$ (В). Все три типа элементарных ячеек (моноклинная, ромбическая, гексагональная) можно получить одну из другой путем их последовательного искажения. На этой основе, используя принцип гомологии, были успешно проиндицированы рентгенограммы всех соединений.

Краткие предварительные сведения о некоторых фрагментах структуры соединений А- и В-модификаций без учета их классификации сообщались нами в работе [9]. Ниже приводится более подробный анализ определения общего мотива кристаллической структуры ряда родственных соединений стехиометрического состава $M_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot x \cdot nH_2O$ (В), где $M = Na, K, Rb$; $An = Np, Pu$ и Am .

Таблица 1

Кристаллографические параметры соединений типа $M_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$

Соединения	Сингония	a $\times 10^{-8}$ см	b $\times 10^{-8}$ см	c $\times 10^{-8}$ см	b/a	z	V_3 $\times 10^{-24}$ см ³	V_8 $\times 10^{-24}$ см ³	ΔY $\times 10^{-24}$ см ³
$La_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (B)	Монокл. ¹⁾	5,07	8,78	8,00	1,73	2	356,5	336	20,5
$K_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (B)	Ромб.	5,31	9,12	8,95	1,72	2	433,4	414	19,4
$K_3 PuO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (B)	"	5,29	9,09	8,90	1,72	2	428	414	14
$K_3 AmO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (B)	"	5,29	9,11	8,83	1,72	2	425,5	414	11,5
$Rb_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (B)	Псевдогексагон.	5,41	-	9,37	-	1	237,5	228	9,5
$La_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (A) ²⁾	"	5,09	-	8,00	-	1	178,5	-	-
$U_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (A) ²⁾	"	5,35	-	8,91	-	1	220,5	-	-
$U_3 AmO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (A) ²⁾	"	5,32	-	8,76	-	1	214,5	-	-

1) Угол моноклинности $\alpha = 92,5^\circ$.

2) Химическая формула модификаций **A** в указанном виде является условной.

Число формульных единиц Z , приходящееся на элементарную ячейку, было оценено из сравнения экспериментальных объемов ячеек V_3 и объемов "молекул" $M_3AnO_2(CO_3)_2$ V_6 , полученных как сумма эффективных объемов ионов, составляющих "молекулу". Значения эффективных объемов ионов, используемые нами, взяты из работы [2]. Вычисленный объем для одной формульной единицы $M_3AnO_2(CO_3)_2$ (без учета nH_2O) составляет $168 \cdot 10^{-24}$; $207 \cdot 10^{-24}$ и $228 \cdot 10^{-24}$ см³ соответственно для $M = Na, K$ и Rb . Сравнение значений V_6 и V_3 (табл.1) показывает, что на ромбическую ячейку приходится по две формульные единицы, а на гексагональную, следовательно, — по одной $M_3AnO_2(CO_3)_2$. Разность $\Delta V = V_3 - V_6$ (табл.1) можно отнести за счет nH_2O молекул воды, входящих в структуру. Из табл.1 видно, что ΔV соответствует эффективно-му объему примерно одной молекулы H_2O , т.е. в формуле $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ $n = 0,5$. Эта величина находится в соответствии с термогравиметрической оценкой числа молекул воды в соединении $K_3NbO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 0,5$) [15]. Некоторые сведения о мотиве кристаллической структуры можно получить уже из анализа кристаллографических параметров (табл.1). Во-первых, следует отметить, что параметры псевдогексагональных ячеек соединений $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (табл.1) сравнимы с параметрами соответствующих гексагональных кристаллов соединений типа $MAnO_2CO_3 \cdot nH_2O$ [2,3,8], и объемы элементарных ячеек $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ и $MAnO_2CO_3 \cdot nH_2O$, содержащих соответственно одну и две формульные единицы, близки между собой. Это, по-видимому, связано с присутствием родственных фрагментов структуры в обоих типах соединений. Во-вторых, в указанных рядах соединений для параметров a наблюдается неодинаковая зависимость от природы катиона щелочного металла (при постоянном актиноидном элементе). Так, для всех соединений типа $MAnO_2CO_3 \cdot nH_2O$ параметр a лежит в пределах от $5,08 \cdot 10^{-8}$ до $5,12 \cdot 10^{-8}$ см и

не зависит от природы катиона щелочного металла, тогда как для соединений типа $M_3 AnO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ параметр a изменяется от $5,08 \cdot 10^{-8}$ до $5,41 \cdot 10^{-8}$ см прямо пропорционально ионному радиусу катиона щелочного металла (рис.2). В первом случае, как это следует из анализа структуры [2], отмеченная особенность обусловлена постоянством состава анионного слоя $[AnO_2CO_3]$ в ряду $M AnO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$. Катионы щелочных металлов в структуре этих кристаллов располагаются между анионными слоями и влияют только на параметр c . Во втором случае для объяснения наблюдаемой закономерности изменения параметра a естественно предположить, что катионы щелочных металлов входят в состав анионных слоев. Параметр c в ряду $M_3 AnO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ так же, как и параметр a , прямо пропорционален размеру катиона щелочного металла (рис.2).

Аналогичная зависимость наблюдается для параметра c соединений типа $M AnO_2 CO_3 \cdot nH_2O$. Этот эффект, как известно, указывает на размещение катионов щелочных металлов между анионными слоями. Таким образом, сравнение закономерностей изменения параметров решеток моно- и дикарбонатов позволяет сделать заключение о слоистом строении соединений типа $M_3 AnO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$, однако, в отличие от аналогичного строения монокарбонатов, в анионных слоях дикарбонатов должны присутствовать ионы щелочных металлов. Кроме того, параметры c в $M_3 AnO_2 \cdot x (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ примерно на 10% меньше параметров c в $M AnO_2 CO_3 \cdot nH_2O$ для одного и того же катиона M^+ , что указывает на некоторые различия в способе упаковки слоев в моно- и дикарбонатах.

Из анализа погасаний рефлексов известно [15], что структура соединений $K_3 AnO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ имеет объемцентрированный мотив, так как для подавляющего большинства отражений hkl выполняется условие $h + k + l = 2n$. Вероятная пространственная группа $Jm2m$. Исходя из симметрии пространственной группы с учетом сведений о составе, слоистом строении и числе формульных единиц на элементарную ячейку, была предложена

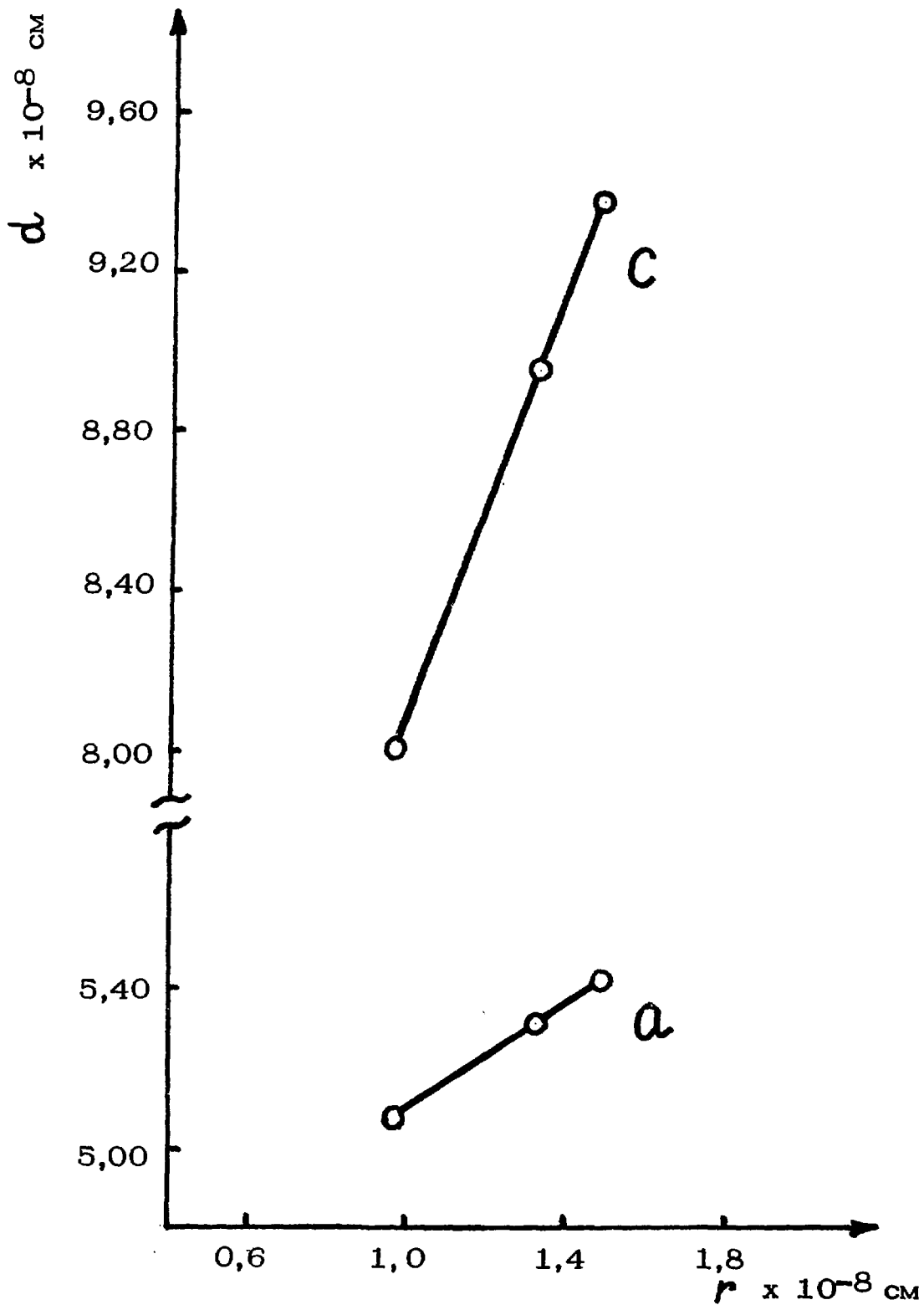


Рис.2. Зависимость параметров кристаллической решетки от ионного радиуса M^+ для соединений $M_3NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$

на кристаллическая структура дикарбонатов. Ниже приводятся позиции атомов в кристаллической решетке соединений типа $K_3 AnO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$:

$$2An (a): 0, y, 0; 1/2, 1/2 + y, 1/2; y = 0$$

$$2M(1) (b): 0, y, 1/2; 1/2, 1/2 + y, 0; y = 0$$

$$4M(2) (d): 0, y, z; 0, y, \bar{z};$$

$$1/2, 1/2 + y, 1/2 + z; 1/2, 1/2 + y, 1/2 - z$$

$$y = 1/3, z = 1/4$$

$$4O(1) (d): 0, y, z; 0, y, \bar{z}; 1/2, 1/2 + y, 1/2 + z;$$

$$1/2, 1/2 + y, 1/2 - z; y = 0, z = 0,190$$

$$2O(2) (b): 0, y, 1/2; 1/2, 1/2 + y, 1/2; y = 1/2$$

$$4O(3) (c): x, y, 0; \bar{x}, y, 0; 1/2 + x, 1/2 + y, 1/2;$$

$$1/2 - x, 1/2 + y, 0; x = 0,290, y = 0,225$$

$$2O(4) (a): 0, y, 0; 1/2, 1/2 + y, 1/2; y = 0,540$$

$$4O(5) (c): x, y, 0; \bar{x}, y, 0; 1/2 + x, 1/2 + y, 1/2;$$

$$1/2 - x, 1/2 + y, 1/2; x = 0,215, y = 0,750$$

$$2C(1) (b): 0, y, 1/2; 1/2, 1/2 + y, 0; y = 0,145$$

$$2C(2) (a): 0, y, 0; 1/2, 1/2 + y, 1/2; y = 0,680$$

$$4O(H_2O) (d): 0, y, z; 0, y, \bar{z}; 1/2, 1/2 + y, 1/2 + z;$$

$$1/2, 1/2 + y, 1/2 - z; y = 1/6, z = 1/4$$

Примечание. При расчете координат атомов O и C были взяты межатомные расстояния $An-O = 1,70 \cdot 10^{-8}$ см в гр. AnO_2^+ и $O-C = 1,29 \cdot 10^{-8}$ см в гр. CO_3^{2-} .

На рис.3 изображена кристаллическая структура соединений $M_3 AnO_2 (CO_3)_2 \cdot nH_2O$ с ромбической ячейкой в виде отдельных сечений, перпендикулярных оси C, рас-

положенных на высоте z , равной 0, 1/4, 1/2 и 3/4. В случае моноклинной ячейки слои z , равные 1/4, 1/2 и 3/4, необходимо сместить относительно нулевого слоя ($z = 0$) параллельно оси β так, чтобы угол $\beta C = \alpha$ отличался от прямого на $2,5^\circ$. Из рис.3 видно, что в экваториальной плоскости линейной группировки AnO_2^+ координируются шесть атомов кислорода трех бидентатных групп CO_3^{2-} . В структуре имеется два сорта групп CO_3^{2-} с симметрией не выше C_{2v} . Одна из них через атом O(2) связывает два ближайших атома An вдоль направления $\langle 100 \rangle$, вторая группа CO_3^{2-} бидентатно связана с одним атомом An. Одновременно эти группы CO_3^{2-} аналогичным образом координируются вокруг атомов щелочных металлов M(1), причем характер координации двух сортов групп CO_3^{2-} меняется на противоположный. В результате образуются слои усредненного состава $[M_{1/2}(AnO_2)_{1/2}CO_3]$. По своему строению они аналогичны слоям $[AnO_2CO_3]$ в структуре гексагональных кристаллов $MAnO_2CO_3$ [2]. Слои $[M_{1/2}(AnO_2)_{1/2}CO_3]$ можно получить из слоев $[AnO_2CO_3]$ путем упорядоченного замещения половины актиноидных элементов на катионы щелочных металлов. Анионные слои располагаются через 1/2 C и сдвинуты относительно друг друга на 1/2 ($\alpha + \beta$). Вследствие наложения анионных слоев в структуре параллельно оси C образуются бесконечные цепочки атомов $-O-An-O-M-O-An-O-$, в которых ближайшие атомы An и M располагаются в соседних анионных слоях. В плоскости $\alpha\beta$ вдоль направления $\langle 110 \rangle$ можно выделить другую почти линейную цепочку атомов $-O(CO_3)-An-O(CO_3)-M-O(CO_3)-$, в которых расстояние $An-O-M$ соответствует параметру a . Наличие указанных цепочек атомов позволяет оценить величину параметров a и c элементарной ячейки как сумму межатомных расстояний, взятых из других известных структур, в частности из структуры $MAnO_2CO_3$. Значения a и c , вычисленные по формулам $a = (An-O) + (M-O)$ и $c = 2(An-O) + 2(M-O)$ для соединений $M_3NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$, где $M = Na, K$ и Rb , находятся в хорошем соответствии с экспериментальными

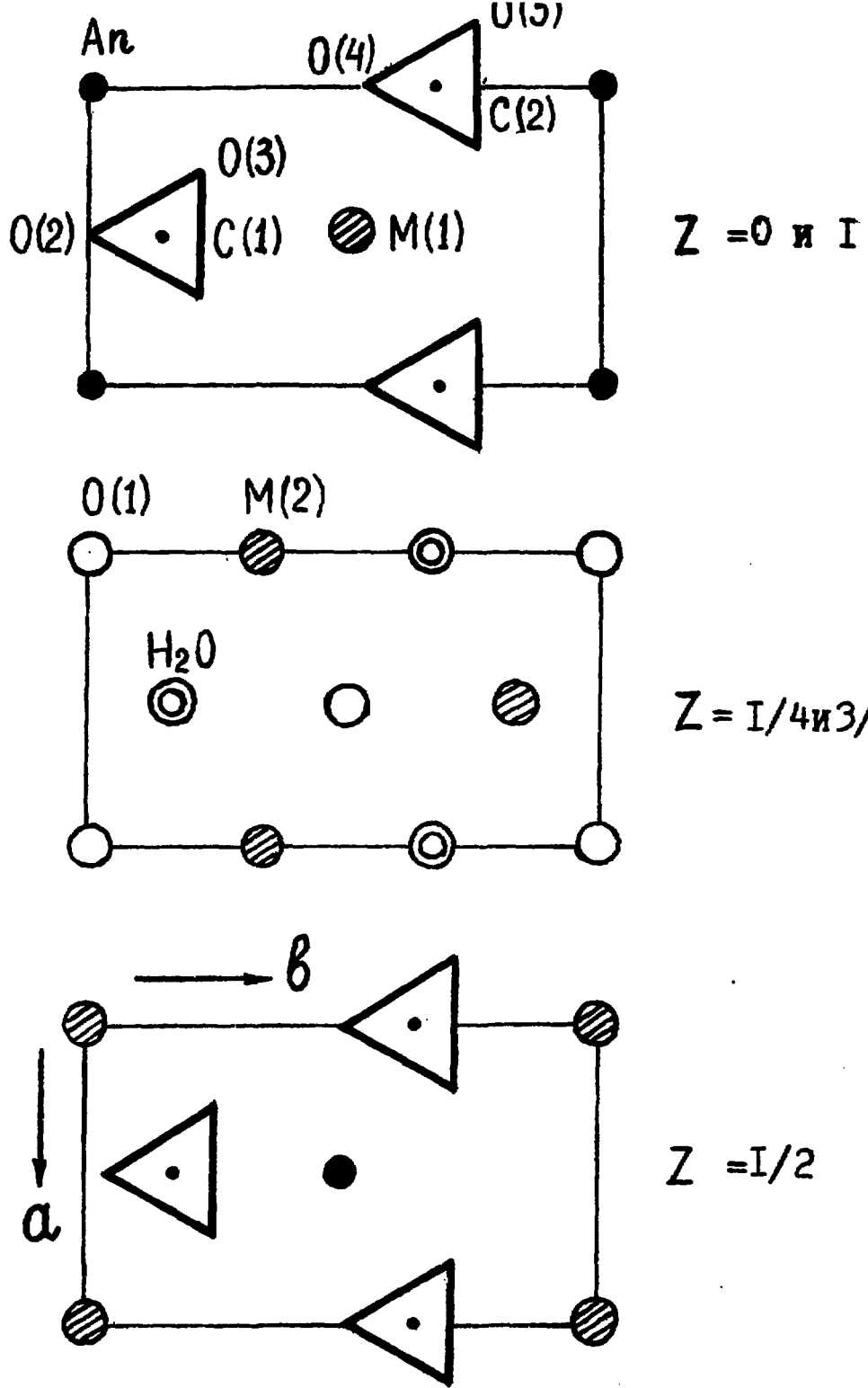


Рис.3. Сечения кристаллической структуры $Mn_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$

значениями a и c (табл.2). Это подтверждает правильность выбранного мотива структуры.

Таблица 2

Экспериментальные и вычисленные параметры кристаллической решетки соединений $M_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$

Соединения	$a \times 10^{-8}$ см		$c \times 10^{-8}$ см	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.
$Na_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$	5,07	5,00	8,00	8,10
$K_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$	5,31	5,35	8,95	9,00
$Rb_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$	5,41	5,50	9,47	9,40

В структуре $M_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ так же, как и в структуре $MAnO_2CO_3 \cdot nH_2O$, между анионными слоями расположены слой из катионов щелочных металлов $M(2)$ и воды. Молекулы воды занимают 4-кратную позицию в структуре, т.е. $n = 2$, что в четыре раза превышает экспериментальное значение $n \approx 0,5$.

Из этого, по-видимому, следует, что одна молекула H_2O в ячейке ($n \approx 0,5$) статистически размещается по 4-кратной позиции (d). Возможность такого предположения вытекает из того, что молекулы воды, занимая указанные позиции, не относятся строго к кристаллизационному типу, так как связь между анионными слоями может осуществляться без участия молекул воды, непосредственно через катионы щелочных металлов $M(2)$. Все межатомные расстояния в структуре $M_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$, вычисленные по координатам атомов, находятся в пределах общепринятых величин, что в определенной мере характеризует достоверность кристаллической структуры. В качестве примера в табл.3 приведены межатомные расстояния в структуре $K_3 NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$.

Таблица 3

Межатомные расстояния в структуре
 $K_3 \text{PrO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Связь	$d \times 10^{-8}$	Связь	$d \times 10^{-8}$ см
Pr -20(1)	1,70	O(H ₂ O) -20(3)	2,60
Pr -20(2)	2,65	O(H ₂ O) -0(2)	2,72
Pr -20(3)	2,55	O(H ₂ O) -0(4)	2,60
Pr -20(5)	2,55	O(H ₂ O) -20(5)	2,65
K(1) -20(3)	2,75	O(2) -20(3)	2,35
K(1) -20(5)	2,75	O(3) -20(3)	2,25
K(1) -20(4)	2,65	O(3) -0(3)	3,05
K(1) -20(1)	2,77	O(4) -20(5)	2,30
K(2) -20(3)	2,90	O(5) -0(5)	2,30
K(2) -0(4)	2,92	20(3) -20(4)	3,25
K(2) -0(2)	2,70	O(5) -0(5)	3,00
K(2) -20(5)	2,85	20(2) -20(5)	2,75

Следует отметить, что рассмотренная кристаллическая модель относится к случаю предельно упорядоченной структуры. Другим предельным случаем будет полностью разупорядоченная структура, в которой атомы актиноидных элементов и щелочных металлов в анионных слоях $[M_{1/2}(\text{AnO}_2)_{1/2} \times \text{CO}_3]$ статистически размещены по узлам (000) и $(1/2 \ 1/2 \ 0)$. Переход от упорядоченной к разупорядоченной структуре должен соответствовать переходу от ромбической к гексагональной симметрии, т.е. дифракционная картина типа В должна перейти в дифракционную картину типа А. По-видимому, такой переход был зафиксирован нами для $K_3 \text{PrO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (В) при 450°C [15]. Естественно считать, что в зависимости от условий синтеза могут образовываться соединения, у которых степень порядка в расположении атомов актиноидных элементов и щелочных металлов будет иметь промежуточное значение между дву-

мя крайними вариантами упорядоченной и разупорядоченной структур.

Из анализа кристаллического строения соединений $M_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ следует, что атомы актиноидных элементов и атомы щелочных металлов в анионном слое занимают эквивалентные позиции. Эта особенность имеет важное значение при образовании соединений различного состава. Существование аналогичных по строению анионных слоев $[AnO_2CO_3]$ и $[M_{1/2}(AnO_2)_{1/2}CO_3]$ (рис. 4, а, б) в соединениях $MAnO_2CO_3$ и $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (В) соответственно уже дает основание считать, что возможно образование соединений с различным соотношением AnO_2^+/M^+ в анионных слоях. Реальность такого предположения становится очевидной, если принять во внимание, что, например, в структуре K_2CO_3 [18] можно выделить слой $[KCO_3]$ (рис. 4, д), которые имеют строение, аналогичное строению указанных выше анионных слоев в структуре двойных карбонатов. Поэтому соединения А-модификаций, химический состав которых близок к $M_4AnO_2(CO_3)_{2,5} \cdot nH_2O$, в структурном отношении находят простую интерпретацию. Структуру соединений $M_4AnO_2(CO_3)_{2,5} \cdot nH_2O$ (А) можно получить из структуры соединений В-модификаций $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ путем дальнейшего замещения атомов актиноидных элементов на атомы щелочных металлов в анионном слое $[M_{1/2}(AnO_2)_{1/2}CO_3]$. Для образования соединений состава $M_4AnO_2(CO_3)_{2,5} \cdot nH_2O$ соотношение AnO_2^+/M^+ в анионном слое должно равняться $3/2$, при этом состав анионного слоя запишется в виде $[M_{3/5}(AnO_2)_{2/5}CO_3]$ (рис. 4, в). Вероятно, что, кроме соединений $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ (В) и $M_4AnO_2(CO_3)_{2,5} \cdot nH_2O$ (А), возможны соединения с промежуточным составом $M_{3+2x}AnO_2(CO_3)_{2+x} \cdot nH_2O$, где $0 \leq x \leq 0,5$. На существование соединений с переменным составом указывают, во-первых, результаты химического анализа образцов, полученных в системах $K_2CO_3 - NpO_2^+ - H_2O$ и $Na_2CO_3 - NpO_2^+ - H_2O$. Во-вторых, такое представление о структуре и составе соединений типа А и В находится в полном соответствии с осо-

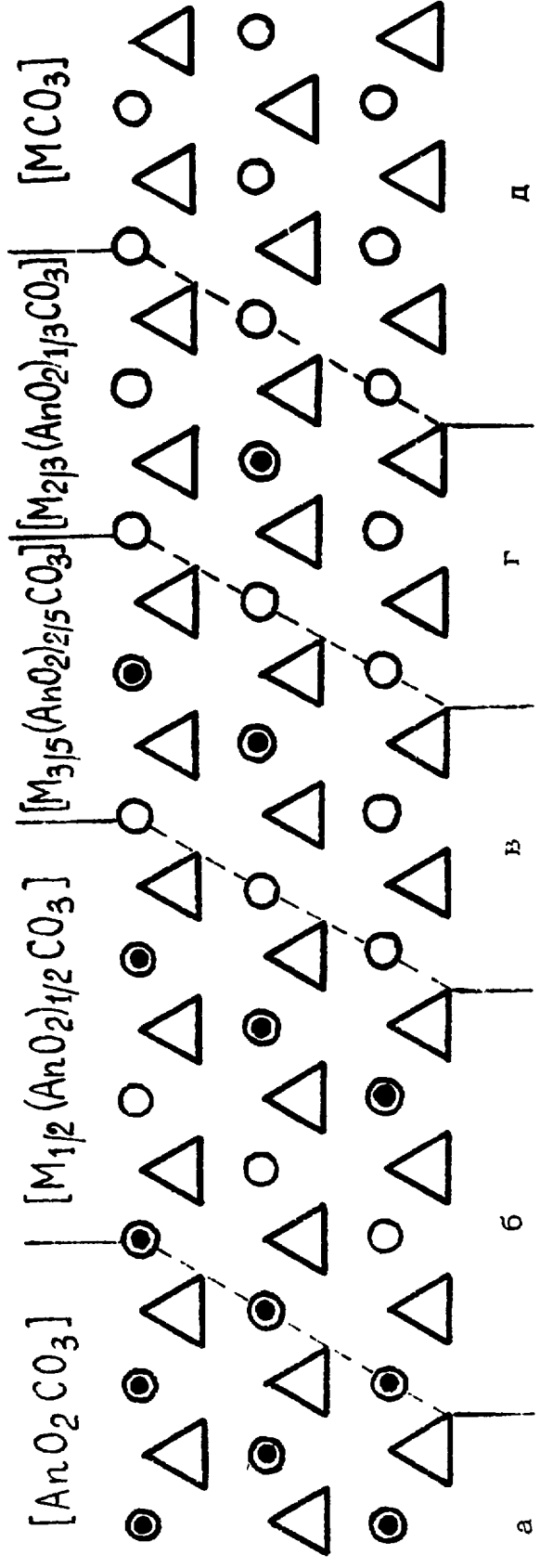


Рис.4. Строение анионных слоев в соединениях: а - $MAnO_2CO_3 \cdot nH_2O$;
 б - $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$; в - $M_4AnO_2(CO_3)_{2,5} \cdot nH_2O$;
 г - $K_5AnO_2(CO_3)_3$; д - K_2CO_3 ;

● - AnO_2^+ ; ○ - M ; Δ - CO_3^{2-}

бенностями порошковых рентгенограмм, указывающих на общее сходство и непрерывное изменение дифракционной картины. Очевидно, что при переходе от слоя состава $[M_{1/2}(AnO_2)_{1/2}CO_3]$ к слою $[M_{3/5}(AnO_2)_{2/5}CO_3]$ должен сохраняться общий мотив структуры, а трансляционная решетка слоя должна претерпевать изменение в сторону повышения её симметрии от ромбической к гексагональной вследствие относительного избытка катионов щелочных металлов в анионном слое. Наблюдаемое изменение интенсивности рефлекса 011 (вплоть до полного исчезновения) от образца к образцу [15] указывает на различную степень упорядоченности-разупорядоченности в расположении атомов актиноидных элементов и катионов щелочных металлов.

Введенные нами ранее [15] и используемые в настоящей работе обозначения А и В формы дикарбонатных соединений и соответствующие им дифракционные картины после структурного рассмотрения имеют следующий смысл. Дифракционную картину типа В образуют соединения состава $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ с упорядоченным расположением AnO_2^+ и M^+ в анионных слоях. Дифракционную картину типа А могут образовывать соединения состава $M_4AnO_2(CO_3)_{2,5} \cdot nH_2O$, а также $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ с разупорядоченным расположением катионов AnO_2^+ и M^+ в анионных слоях. Между дифракционными картинками одного типа в последнем случае должны наблюдаться более тонкие различия, например, в значениях параметров a . Учитывая возможное непрерывное изменение состава и, следовательно, дифракционной картины при рентгенодиагностике соединений необходимы количественные измерения рентгенограмм.

Анализ строения различных карбонатных соединений позволяет сделать общий вывод о том, что основу структуры карбонатов составляют анионные слои состава $[M_x(AnO_2)_{1-x}CO_3]$, где x может принимать некоторые значения от 0 до 1. Поэтому серию соединений $MAnO_2CO_3$, $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$, $M_4AnO_2(CO_3)_{2,5} \cdot nH_2O$ и M_2CO_3 можно рассматривать как единый генетический

ряд, в котором существует простая закономерность перехода от одной структуры к другой. Вследствие особенности кристаллического строения структурные формулы соединений составов $M_3 AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ и $M_4 AnO_2(CO_3)_{2,5x} \cdot nH_2O$ приобретают соответственно следующий вид:



и являются крайними членами непрерывного ряда соединений $M_2 [M_{1+x} (AnO_2)_{1-x} (CO_3)_2] \cdot nH_2O$, где $0 \leq x \leq 0,2$. Такое написание формул соответствует тому, что концентрация групп CO_3^{2-} в анионных слоях остаётся постоянной во всём ряду от $[AnO_2CO_3]$ до $[MCO_3]$, а изменяется отношение AnO_2^+/M^+ . Таким образом, анионный слой $[M_x(AnO_2)_{1-x}CO_3]$ ($0 \leq x \leq 1$) во всех соединениях имеет одну и ту же величину удельного заряда, поэтому количество межслоевых катионов M^+ , необходимое для нейтрализации отрицательного заряда, является постоянным.

Слой смешанного состава $[M_x(AnO_2)_{1-x}CO_3]$ (рис.4), очевидно, можно рассматривать как двухмерный твердый раствор $[AnO_2CO_3]$ и $[MCO_3]$. Следовательно, в ряду карбонатных соединений при неизменных M^+ и AnO_2^+ параметр α гексагональной или псевдогексагональной решетки должен зависеть от размеров ионных радиусов и соотношения числа катионов M^+ и AnO_2^+ в слое. На рис.5 представлена зависимость параметра α от соотношения K^+/NpO_2^+ в слое для четырех соединений (табл.4).

Как видно из рис.5, общий характер изменения параметра α подчиняется закону Вегарда для твердых растворов.

Установление основных закономерностей строения карбонатов позволяет на основе анионного слоя $[M_x(AnO_2)_{1-x}CO_3]$ составить серию теоретически возможных структур с различным соотношением $AnO_2^+ : CO_3^{2-}$, например, от 1:1 до 1:3, включая отдельные области твердых растворов. Реализация той или иной структуры будет зависеть, по-видимому, от ряда причин: от размера катиона щелочного металла, от устойчивости структуры при заданном со-

Таблица 4

Изменение параметра α от содержания катионов K^+ и NpO_2^+ в анионном слое $[M_x(AnO_2)_{1-x}CO_3]$

Соединения	Содержание ионов в слое		$\alpha \times 10^{-8}$ см
	K^+	NpO_2^+	
$K[NpO_2CO_3] \cdot nH_2O$	0	1	5,09
$K_2[KNpO_2(CO_3)_2] \cdot nH_2O$	0,5	0,5	5,31
$K_2[K_{1,2}(NpO_2)_{0,8}(CO_3)_2] \cdot nH_2O$	0,6	0,4	5,35
$K[KCO_3]$	1	0	5,65

отношении AnO_2^+/M^+ в слое, от условий синтеза и др. Однако, зная общий принцип построения карбонатов, можно сделать достаточно определенные заключения относительно образования некоторых соединений.

В работах [7,8] было показано, что монокарбонатные соединения ($AnO_2^+ : CO_3^{2-} = 1:1$) содержат воду. Там же было установлено, что молекулы воды могут входить и выходить без разрушения структуры, вызывая изменение расстояния между слоями на 2-3%. Одновременно отмечалось, что в идеальной структуре нет "свободных мест" для молекул воды, и её природа оставалась невыясненной. Сейчас этому явлению можно дать вполне достоверное объяснение. Оно основывается на том, что в соединениях, выражаемых формулой $MAnO_2CO_3 \cdot nH_2O$, в действительности часть атомов актиноидных элементов, существующих в виде линейных группировок AnO_2^+ , замещается на катионы щелочных металлов M^+ . В таком случае вместо атомов кислорода линейной группировки $O-An-O$ могут внедряться молекулы воды, которые вместе с катионами M^+ образуют группировки H_2O-M-H_2O . Такое предположение находится в соответствии с тем, что параметр α

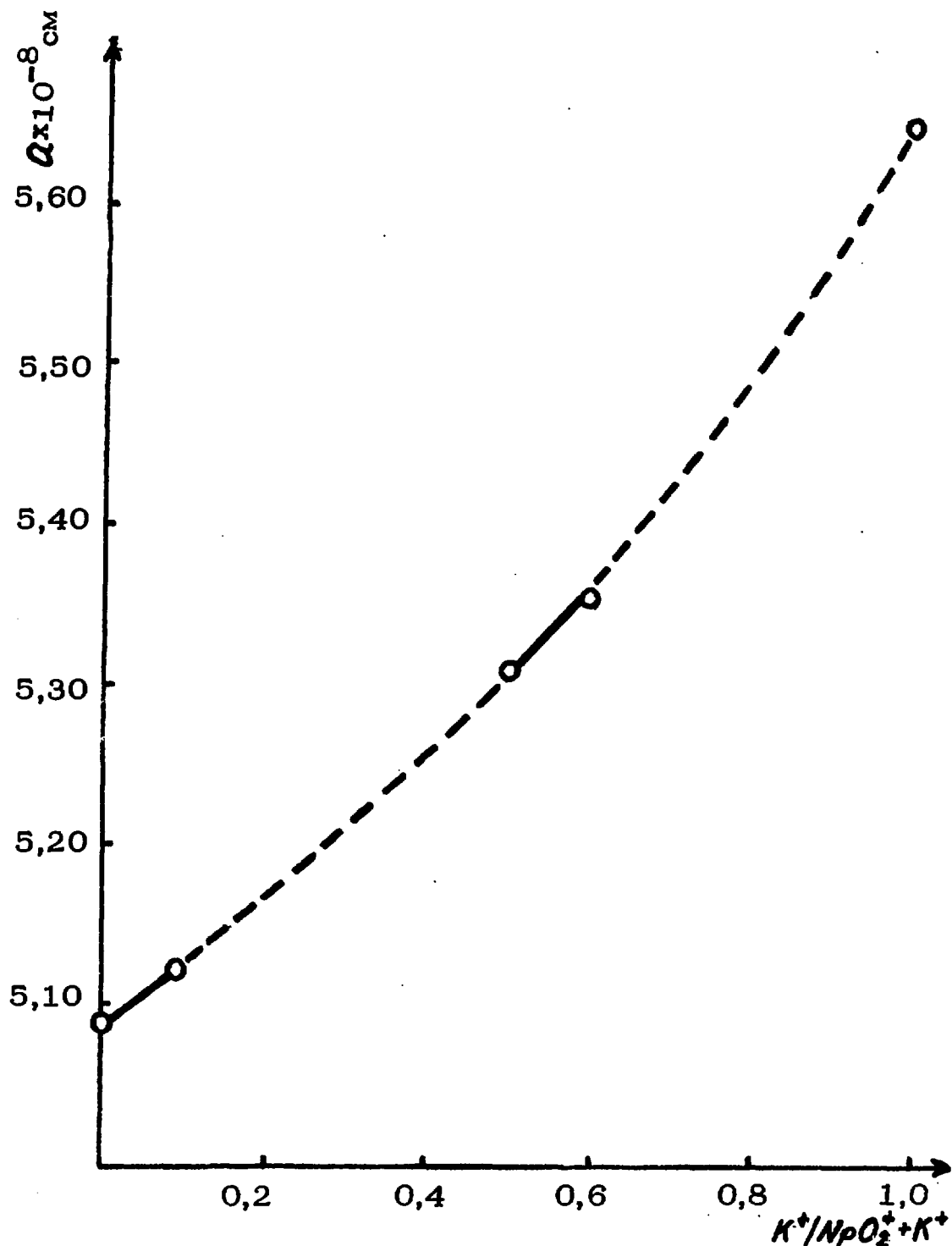


Рис.5. Зависимость параметра кристаллической решетки слоя $[K_x(NpO_2)_{1-x}CO_3]$ от концентрации ионов

не является постоянным, а изменяется от образца к образцу. Например, для $K NpO_2 CO_3 \cdot nH_2O$ наблюдаемые значения a лежат в пределах от $5,090 \cdot 10^{-8}$ до $5,120 \cdot 10^{-8}$ см ($\Delta a = \pm 0,005 \cdot 10^{-8}$ см). Это дает основание считать, что в общем случае монокарбонатные соединения имеют более сложный состав, отвечающий формуле $M[M_x(AnO_2)_{1-x}CO_3] \cdot nH_2O$, где $n_{max} = 2x$, а формулу $MAnO_2CO_3$ [2-4] следует рассматривать как частный случай стехиометрического состава монокарбоната. Из графика зависимости a от $K^+ K^+/NpO_2^+$ (рис.5) следует, что значению $a = 5,12 \cdot 10^{-8}$ см соответствует $x = 0,1$, следовательно, максимально допустимое количество молекул воды в соединении с таким параметром a равно $\sim 0,2$.

Особого внимания заслуживает рассмотрение вопроса о существовании соединений типа $K_5 AnO_2(CO_3)_3$ ($AnO_2^+ : CO_3^{2-} = 1:3$), описанных в литературе [16,17]. Образование соединений данного типа по схеме замещения AnO_2^+ на K^+ соответствует тому, что анионный слой будет иметь состав $[K_{2/3}(AnO_2)_{1/3}CO_3]$ (рис.4,г). Для образования таких отдельных слоев нет никаких препятствий, тем более, что реализуются слои $[KCO_3]$, которые можно рассматривать как результат полного замещения AnO_2^+ на M^+ . Однако из структурных соображений следует, что упаковка из слоев $[K_{2/3}(AnO_2)_{1/3}CO_3]$ должна быть малоустойчивой, поскольку относительно малое по сравнению с ионами K^+ число группировок AnO_2^+ в слое приводит к наличию больших пустот в пространстве между анионными и катионными слоями, из-за чего образование соединения $K_5 AnO_2(CO_3)_3$ становится маловероятным.

Аналогичные стерические препятствия являются, по-видимому, причиной отсутствия среди двойных карбонатов, например, соединения $K_2 AnO_2(CO_3)_{1,5}$, хотя существование соответствующего анионного слоя $[K_{1/3}(AnO_2)_{2/3}xCO_3]$ представляется вполне возможным. В то же время можно допустить образование устойчивой структуры из че-

редующихся "антислоев" $[K_{1/3}(AnO_2)_{2/3}CO_3]$ и $[K_{2/3}(AnO_2)_{1/3}CO_3]$, соответствующей дикарбонатному соединению $K_3AnO_2(CO_3)_2$. В такой структуре вдоль оси С (перпендикулярно слоям) возможно образование бесконечных цепочек $-M-O-An-O-M-$, таких же, как в дикарбонате, состоящем из слоев $[K_{1/2}(AnO_2)_{1/2}CO_3]$.

Наши попытки получить соединение состава $K_5NpO_2x(CO_3)_3$ по методике работы [17] не дали положительных результатов [15]. Соотношение $NpO_2^+ : CO_3^{2-}$ в синтезируемых нами образцах составляло 1:2,57, а дифракционная картина соответствовала типу А. Формула $K_5AnO_2(CO_3)_3$, приводимая в работах [16,17], вероятнее всего отражает валовый состав двух фаз $K_{3+2x}AnO_2(CO_3)_{2+x}$ и K_2CO_3 из-за возможного неполного отделения K_2CO_3 от $K_{3+2x}AnO_2(CO_3)_{2+x}$.

Устойчивость анионного слоя, построенного на основе замещения AnO_2^+ и M^+ , несомненно будет зависеть от ионного радиуса M^+ . В этом отношении заслуживает внимания рассмотрение возможности образования анионных слоев $[M_{1/2}(AnO_2)_{1/2}CO_3]$ с катионами Li^+ и Cs^+ . Расчеты показывают, что диаметр полости, образующейся в результате плотной упаковки атомов кислорода трех бидентатных групп CO_3^{2-} , где размещаются катионы щелочных металлов, составляет $\sim 2,2 \cdot 10^{-8}$ см, а диаметр катиона Li^+ равен $1,36 \cdot 10^{-8}$ см. Поэтому катионы Li^+ , попадая в такую полость, будут находиться в "свободном" состоянии. В случае катиона Cs^+ , диаметр которого равен $3,3 \cdot 10^{-8}$ см, должно происходить значительное раздвижение групп CO_3^{2-} , приводящее к увеличению параметра a до $5,5 \cdot 10^{-8}$ см. Вследствие этого должно происходить ослабление мостиковой связи $An-O(CO_3)-An$, длина которой равна $a/2 \approx 2,75 \cdot 10^{-8}$ см. Это примерно на $0,20 \cdot 10^{-8}$ см больше аналогичных межатомных расстояний в структуре $Na_3NpO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$. Поэтому вероятность образования соединений типа $M_3AnO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ с катионами Li^+ и Cs^+ по схеме изоморфного замеще-

ния понижается по сравнению с Na^+ , K^+ и Rb^+ из-за неустойчивости анионных слоев. В связи с этим проведенные нами ранее безуспешные попытки синтеза дикарбонатных соединений Np(V) с литием и цезием теперь не кажутся столь неожиданными.

Анализ строения карбонатов дает принципиальное основание для получения смешанных соединений с катионами различных щелочных металлов, например, $\text{M}_2'' [\text{M}'\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где в качестве M' может быть один из катионов Na^+ , K^+ и Rb^+ , необходимых для образования устойчивых анионных слоев $[\text{M}'_{1/2}(\text{AnO}_2)_{1/2}\text{CO}_3]$, а в качестве M'' — катионы Li^+ и Cs^+ , малопригодные для образования анионных слоев, которые будут располагаться между анионными слоями и осуществлять связь между ними. Таким образом, при рассмотрении вопроса о возможности существования различных карбонатных соединений можно указать на два фактора, ограничивающих реализацию некоторых кристаллических структур. Во-первых, это неустойчивость отдельных анионных слоев, во-вторых, неустойчивость упаковки из реально возможных анионных слоев вследствие стерических препятствий.

Из вышеизложенного следует, что в образовании карбонатных соединений различного состава существенную роль играет изоморфное замещение атомов актиноидных элементов на атомы щелочных металлов в анионных слоях. При этом атомы щелочных металлов занимают позицию атомов актиноидных элементов в линейной группировке AnO_2^+ . Необычность на первый взгляд такого изоморфизма можно видеть в несоизмеримости эффективных объемов линейной группировки $[\text{O}-\text{An}-\text{O}]^+$ и катионов щелочных металлов M^+ , если рассматривать их изолированно друг от друга. Однако в реальной структуре эта кажущаяся неравноценность исчезает. Например, в соединениях $\text{M}_2[\text{MAnO}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ линейные группировки вместе со щелочными металлами образуют бесконечные цепочки атомов $-\text{O}-\text{An}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-\text{An}-$, в которых изоморфно замещающиеся атомы An и M находятся в эквивалентном положении относительно атомов кислорода. Аналогичный изоморфизм

был обнаружен между AnO_2^{2+} и Na^+ для некоторых соединений шестивалентных актиноидов [19]. Для соединений типа $M_2[M_{1+x}(AnO_2)_{1-x}(CO_3)_2] \cdot nH_2O$, когда $x > 0$, происходит статистическое нарушение идеального чередования атомов в линейной цепочке из-за отклонения соотношения $AnO_2^+ : M^+$ от 1 в сторону дефицита AnO_2^+ . В этом случае часть линейных группировок AnO_2^+ так же, как и в соединениях $M[M_x(AnO_2)_{1-x}CO_3] \cdot nH_2O$, по-видимому, замещается на гидратированные катионы щелочных металлов, и цепочка атомов имеет вид $O-An-O-M-OH_2-M-OH_2$. Это приводит к тому, что в соединениях $M_2[M_{1+x}(AnO_2)_{1-x}(CO_3)_2] \cdot nH_2O$ по сравнению с соединениями $M_2[MAnO_2(CO_3)_2] \cdot nH_2O$ может содержаться дополнительное количество молекул воды, равное $2x$. В частности в соединениях состава $M_2[M_{1,2}(AnO_2)_{0,8}(CO_3)_2] \cdot nH_2O$ величине $2x$ соответствует $0,4H_2O$. Вода в соединениях типа $M_2[M_{1,2}(AnO_2)_{0,8}(CO_3)_2] \cdot nH_2O$ так же, как и в монокарбонатах, удаляется и вновь поглощается без разрушения структуры, вызывая изменение параметров кристаллической решетки. Вследствие различия в межатомных расстояниях в группировках $O-An-O$ и OH_2-M-OH_2 расстояние между слоями в структуре не является строго постоянным по всему кристаллу. Это проявляется на рентгенограммах в виде диффузных рефлексов типа $hk\ell$ с $\ell \neq 0$, которые при повышении температуры становятся более острыми вследствие ухода молекул H_2O и выравнивания межплоскостных расстояний.

В результате изоморфизма AnO_2^+ и M^+ в анионных слоях кристаллохимия карбонатных соединений имеет своеобразную особенность. В ряду соединений с различным соотношением $AnO_2^+ : CO_3^{2-}$ в экваториальной плоскости линейной группировки AnO_2^+ координируются всегда шесть атомов кислорода групп CO_3^{2-} . Число групп CO_3^{2-} , приходящееся на один атом актиноидного элемента, увеличивается из-за замещения актиноидных элементов на катионы щелочных металлов. В результате такого процесса по мере уменьшения отношения $AnO_2^+ : CO_3^{2-}$ от 1:1 до 1:3 бесконечные слои из бипирамид $[AnO_2(CO_3)_3]$

($AnO_2^+ : CO_3^{2-} = 1:1$) расчленяются катионами щелочных металлов на бесконечные цепочки (при $AnO_2^+ : CO_3^{2-} = 1:2$), затем на полимерные комплексы (при $AnO_2^+ : CO_3^{2-} = 1:2,5$) и, наконец, на изолированные комплексы из тех же самых бипирамид (при $AnO_2^+ : CO_3^{2-} = 1:3$). Совсем иная закономерность строения координационной сферы наблюдается, например, в генетическом ряду карбонатных соединений шестивалентного урана с аммонием [20], где ион уранила имеет также координационное число шесть и по мере перехода от трикарбоната ($UO_2^{2+} : CO_3^{2-} = 1:3$) — соединения, в котором все шесть координационных мест заняты атомами кислорода групп CO_3^{2-} , к монокарбонату ($UO_2^{2+} : CO_3^{2-} = 1:1$) освобождающиеся координационные места занимают гидроксо- или аквагруппы.

Изоморфное замещение актиноидных элементов на катионы щелочных металлов в анионных слоях характерно для соединений, образующихся в концентрированных растворах карбоната щелочного металла. В разбавленных растворах было получено соединение состава $Na_{0,6}NpO_2(CO_3)_{0,8} \cdot 2,5H_2O$ ($NpO_2^+ : CO_3^{2-} = 1:0,8$) [12]. Показано, что причина необычного дробного состава заключается в изоморфном замещении Na^+ на NpO_2^+ в катионном слое, а именно: каждый четвертый ион Na^+ статистически замещается на ион NpO_2^+ , и структурная формула соединения записывается как $[Na_{0,75}(NpO_2)_{0,25} \cdot 0,75H_2O][NpO_2CO_3] \cdot 1,8H_2O$. Анализ состава и строения различных карбонатных соединений свидетельствует о том, что вследствие взаимного изоморфного замещения AnO_2^+ и M^+ между атомами актиноидных элементов и щелочных металлов должно происходить конкурирующее взаимодействие. Поэтому состав образующихся соединений будет зависеть от концентрации ионов AnO_2^+ и M^+ в растворе. Конкурирующее влияние ионов AnO_2^+ и M^+ проявляется при обработке карбонатных соединений растворами M_2CO_3 или MNO_3 , в результате которой происходит замещение AnO_2^+ на M^+ и твердофазное превращение соединений с меньшим отношением M^+/AnO_2^+ в соединения с большим отношением M^+/AnO_2^+ . Так, например, соединение состава $Na_{0,6}NpO_2(CO_3)_{0,8} \cdot 2,5H_2O$ в одномолярном растворе $NaNO_3$ в течение нескольких

минут превращается в соединение состава $\text{Na}_x \text{NpO}_2 \text{CO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Обобщение полученных результатов позволяет объединить структуры всех исследованных карбонатов в единый генетический ряд, который основан на строении анионного слоя (рис.4). Каждому члену ряда соответствует характерное соотношение между количеством катионов щелочных металлов и ильных группировок в слое. Для структуры M_2CO_3 в анионном слое нет групп AnO_2^+ ; в стехиометрическом дикарбонате соотношение ионов $\text{M}^+/\text{AnO}_2^+$ равно 1:1, но для дикарбоната имеется область гомогенности с уменьшением содержания групп AnO_2^+ до 3:2. В идеальном монокарбонате в анионном слое ионы M^+ отсутствуют, но из-за существования области гомогенности отношение $\text{M}^+/\text{AnO}_2^+$ может доходить до 1:10. Ряд продолжается до соединения $\text{Na}_{0,6} \text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_{0,8} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, структура которого состоит из идеальных монокарбонатных анионных слоев, но в катионном слое часть ионов Na^+ замещена на группировки AnO_2^+ . Отсутствие непрерывного перехода структур по всему ряду карбонатов связано с тем, что при некоторых соотношениях $\text{M}^+/\text{AnO}_2^+$ достаточно плотная упаковка анионных и катионных слоев становится затруднительной. Раскрытие общих принципов строения карбонатов позволяет более обоснованно подойти к вопросу о существовании соединений различного состава и о целенаправленном их синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nigon I.P., Penneman R.A., Staritzky E., Keenan T.K., Asprey L.B. J. Phys. Chem., 1954, v.58, 5, p.403.
2. Ellinger F.H., Zachariasen W.H. J. Phys. Chem., 1954, v.58, 5, p.405.

3. Keenan T.K., Kruse F.H. Inorgan. Chem., 1964, v.3, 9, p.1231.
4. Keenan T.K. Inorgan. Chem., 1965, v.4, 3, p.1500.
5. Гельман А.Д., Зайцева П.П. О получении некоторых соединений Рц (У). Доклады АН СССР, 1964, т.157, № 6, с.1403.
6. Харитонов Ю.Я., Москвин А.И. Исследование ИК-спектров поглощения некоторых соединений нептуния. Доклады АН СССР, 1971, т.200, № 3, с.612.
7. Волков Ю.Ф., Капшуков И.И., Висящева Г.И. и др. Рентгенографическое исследование монокарбонатных соединений нептуния (У), плутония (У) и америция (У) со щелочными металлами. Препринт НИИАР, П-226, 1973.
8. Волков Ю.Ф., Капшуков И.И., Висящева Г.И. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. Ш. Рентгенографическое исследование монокарбонатов нептуния (У), плутония (У) и америция (У) с калием. "Радиохимия", 1974, т.16, вып.6, с.863.
9. Волков Ю.Ф., Висящева Г.И., Капшуков И.И. и др. Исследование состава и свойств карбонатов пятивалентных актиноидов. "Радиохимия", 1976, т.18, вып.1, с.96.
10. Волков Ю.Ф., Висящева Г.И., Капшуков И.И. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. У. Получение и идентификация гидратных форм монокарбонатонептуноилата натрия. "Радиохимия", 1977, т.19, вып.3, с.319.
11. Волков Ю.Ф., Томилин С.В., Висящева Г.И. и др. Исследование кристаллической структуры гидратных форм монокарбонатонептуноилата натрия. Препринт НИИАР, П-17(311), 1977.

12. Волков Ю.Ф., Висящева Г.И., Томилин С.В. и др. Исследование состава, строения и свойств комплексных карбонатов пятивалентных актиноидов. Тезисы докладов XIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. М., "Наука", 1978, с.86.
13. Burney G.A. *Nuch Applications*, 1968, v.4, 4, p.217.
14. Висящева Г.И., Волков Ю.Ф., Симакин Г.А. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. 1. Изучение состава и некоторых свойств твердых карбонатов пятивалентного нептуния с калием, полученных из растворов K_2CO_3 . "Радиохимия", 1974, т.16, вып.6, с.853.
15. Волков Ю.Ф., Капшуков И.И., Висящева Г.И. и др. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. 1У. Рентгенографическое исследование дикарбонатов нептуния (У), плутония (У) и америция (У) с калием. "Радиохимия", 1974, т.16, вып.6, с.868.
16. Яковлев Г.Н., Горбенко-Германов Д.С. Соосаждение америция (У) с двойными карбонатами урана (У1) или плутония (У1) с калием. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева 1955 г.. М., Изд-во АН СССР, 1958, т.7, с.378.
17. Горбенко-Германов Д.С., Зенкова Р.А. Нептуноилтрикарбонаты калия и цезия. Журнал неорганической химии, 1966, т.11, вып.3, с.520.
18. Gatehouse B.M., Leyd J. J. *Chem. Soc. Dalt.*, 1973, v.1, p.70.

19. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М., Атомиздат, 1973, с.250.
20. Комплексные соединения урана. Под ред. Черняева И.И. М., "Наука", 1964, с.18.

Рукопись поступила в ОПИНТИ
22.09.78, обработана 10.01.79.
Окончательно подготовлена
авторами 20.02.79.



Волков Юрий Федорович
Висящева Галина Ивановна
Томилин Сергей Васильевич
Капшуков Иван Иванович
Рыков Андрей Григорьевич

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
КАРБОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНЫХ
АКТИНОИДОВ

Редактор М.К.Карацуба

Корректор Л.Н.Кривошеева

Подписано к печати 05.04.79. Т-07124. формат 60x90 1/16.
Офсетная печать. Печ. л. ~2. Уч.-изд.л. ~1,7. Тираж 150 экз.
Заказ 699. Индекс 3624. Цена 17 коп.

Отпечатано на ротапринтере НИИАРа, май 1979 г.
433510, Димитровград-10, НИИАР

Н А С Т О Я Щ Е Е И З Д А Н И Е Н И И А Р а

ЯВЛЯЕТСЯ самостоятельной, не всегда дублирующейя впоследствии в других изданиях ПУБЛИКАЦИЕЙ отдельных оригинальных научных трудов НИИАРа, на которую можно ссылаться в других публикациях, указывая при этом авторов, наименование, порядковый номер (НИИАР-...), год и место издания (Дмитровград).

ИЗДАЕТСЯ с целью более быстрой или более полной информации по сериям

1. Ядерные реакторы
2. Методика и техника облучения
3. Радиационное материаловедение
4. Радиохимия
5. Ядерная физика
6. Вычислительная техника и электроника
7. Вычислительная математика и программирование
8. Информатика и управление

ПЕЧАТАЕТСЯ на ротапринтере НИИАРа тиражом 150 экз.

РАССЫЛАЕТСЯ в научные организации, научно-технические библиотеки и отдельным лицам в соответствии с установленным порядком.

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
КАРБОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНЫХ
АКТИНОИДОВ**

Препринт НИИАР-16(375), 1979, с.1-30