УДК 546.791

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Викт. И. СПИЦЫН, А. Н. ЦВИГУНОВ, Л. М. КОВБА, Е. У. КУЗЬМИЧЕВА

К ИЗУЧЕНИЮ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОКИСЛАХ УРАНА

Многие из известных окислов урана обладают сложным полиморфизмом. Так, для закиси — окиси урана описаны одна аморфная и восемь кристаллических модификаций (ромбические: α , β , δ , p; гексагональные: α' , H, γ ; кубическая). Из них p, γ , кубическая и аморфная модификации фазы высокого давления. Имеются также сведения о существовании дефицитной по кислороду гексагональной U_3O_{8-x} со сложной сверхструктурой. Наряду с этим в работах (¹⁻⁵) сделаны предположения, что в области составов $UO_{2,50} - UO_{2,67}$ возможно существование ряда индивидуальных окислов. Однако из-за отсутствия монокристальных дапных никаких однозначных выводов сделать нельзя.

Целью настоящей работы было исследование фазовых превращений окислов урана в области составов $UO_{2,50} - UO_{2,67}$. Сопоставление литературных данных побудило нас провести новторное изучение образцов, полученных в тех же условиях, в которых получилось δ -U₃O₈ (°), *p*-U₃O₈ (7), *H*-U₃O₈ (8). При этом оказалось, что эти фазы не могут быть полиморфными модификациями закиси — окиси урана, поскольку все они являются смесью α -U₃O₈ и β -U₃O₈. В зависимости от условий синтеза соотношение этих фаз меняется. Так, длительный отжиг при 1350° с последующим очень медленным охлаждением (в случае δ -U₃O₈) приводит к тому, что основной фазой становится β -U₃O₈. При быстром охлаждении (синтез *H*-U₃O₈) α -U₃O₈ — основная, а β -U₃O₈ — примесная фазы. *p*-U₃O₈, полученная при комнатной температуре и давлении 50 бар, также представляет собой смесь фаз: α -U₃O₈ (основная) и β -U₃O₈ (примесь).

Ошибочные выводы о синтезе новых модификаций закиси — окиси урана — результат неверной интерпретации дебаеграмм. Такие ошибки отчасти объясняются совпадениями линий α -U₃O₈ α β -U₃O₈. Так, например, совпадают линии 1.3.0. β -U₃O₈ и 2.0.0. α -U₃O₈. При небольшом количестве β -U₃O₈ на рентгенограммах хорошо видны некоторые линии этой фазы и если не принимать во внимание изменение интенсивностей линий α -U₃O₈, а просто проиндицировать несовпадающие линии β -U₃O₈, то такое индицирование выполняется в предположении гексагональной ячейки. Это и имело место в случае H-U₃O₈.

Для выяснения природы полиморфного превращения α -U₃O₈ $\rightarrow \beta$ -U₃O₈, идущего при комнатной температуре под давлением и при высокотемпературном отжиге с очень медленным охлаждением, мы провели дополнительные исследования. При этом оказалось, что необходимым и достаточным условием для образования фазы β -U₃O₈ является создание сдвиговых напряжений в α -U₃O₈ как в случае порошка, так и в случае кристаллов, которые образуются в результате высокотемпературного отжига. Влияние скорости охлаждения, вероятно, такое: при медленном охлаждении кристаллы U₃O_{8-x} окисляются до состава UO_{2,66}, при котором возможно полиморфное превращение без перехода через двухфазную область. При температуре выше 120° β -U₃O₈ могла быть зафиксирована лишь при температурах выше 320°. Восстановлением монокристаллов закиси — окиси урана нами были получены окислы: $U_{11}O_{29}(UO_{2,635})$, $U_8O_{21}(UO_{2,625})$, $U_{13}O_{34}(UO_{2,615})$, δ - U_2O_5 ($UO_{2,500}$). Параметры решетки и возможные федоровские группы синтезированных кристаллов U_3O_{8-x} представлены в табл. 1. Наряду с этим мы получили кристаллы закиси — окиси урана (α'' - U_3O_8) с дополнительной сверхструктурой (табл. 1). Ранее эта фаза никем не была описана.

Окислы урана $U_{11}O_{29}$, U_8O_{21} , $U_{13}O_{34}$ и α - U_3O_8 в структурном отношении очень близки и, вероятно, принадлежат одному гомологическому ряду. Предположительно он может быть описан общей формулой $U_{5n+1}O_{13n+3}$. Для подтверждения таксй формулы, конечно, необходимо полное определение структуры хотя бы одного из указанных окислов помимо α - U_3O_8 .

Предположение о существовании гомологического ряда окислов урана было высказано Макаровым (¹²), предложившим для природных окислов

Таблица 1

Окисел	O/U	a , Å	b, Å	c, Å	Федоровские гр у ппы
U ₈ O ₁₉	2,375	$2 \times 3,819 \pm 0,001$	$5,568\pm0,001$	$2 \times 3,800 \pm 0,001$	Dram Drag
$\alpha \cdot U_2 O_5$ $\alpha \cdot U_2 O_5$	2,500 2,500	$12,40\pm0,003$	$8 \times 3,954 \pm 0,002$ 5,074 \pm 0,005	$\begin{bmatrix} 2 \times 4, 133 \pm 0, 002 \\ 5, 675 \pm 0, 005 \end{bmatrix}$	Cc
U ₁ 3O ₃₄ U ₈ O ₂₁	2,615 2,625	$6,740\pm0,002$ $6,796\pm0,002$	$13 \times 3,964 \pm 0,002$ $8 \times 3,958 \pm 0,001$	$2 \times 4,143 \pm 0,002$ $2 \times 4,145 \pm 0,001$	$Cmcm, Cmc2_1, C2cm$ $Pnam, Pna2_1$
U11O29 a"-U3O8	$ ^{2,635}_{2,670}$	$6,765\pm0,001$ $3\times6,729\pm0,003$	$\begin{vmatrix} 11 \times 3,956 \pm 0,003 \\ 3 \times 3,981 \pm 0,002 \end{vmatrix}$	$2 \times 4,140 \pm 0,001$ $2 \times 4,152 \pm 0,001$	Pnam, Pna21 Ibam, Iba2

Параметры решеток полученных окислов урана ($\beta = 99^{\circ}12' \pm 6'$)

урана формулу U_nO_{2n+2} . Позднее предлагались и другие формулы гомологического ряда окислов, причем авторы пытались найти формулу, описывающую все окислы урана. На наш взгляд, должно быть, по меньшей мере, два гомологических ряда: один, объединяющий окислы урана со структурой, производной от флюорита (UO₂, U₄O₉, U₁₆O₃₇, U₈O₁₉, α -U₂O₅) и второй — для окислов, структурно близких к закиси — окиси урана с предположительной формулой U_{5n+1}O_{13n+3}.

Для первой группы окислов, по-видимому, возможна формула, предложенная Андерсоном (13), U16O36+m, правильно отражающая тот факт, что атомы металла во всех случаях располагаются по узлам псевдокубической гранецентрированной ячейки (как во флюорите), причем эти позиции полностью заполнены. Кроме того, все окислы этой группы содержат различное количество избыточных атомов кислорода. Часть окислов, описываемых формулой $U_{16}O_{36+m}$, не найдена (m=3, m>4). Это не должно вызывать удивления, так как возможно, что фаза U₁₈O₃₉ (UO_{2,44}) не обнаружена из-за того, что не пытались найти условия (Р, Т), при которых она могла бы существовать. Найденные окислы гомелогического ряда U_{5n+1}O_{13n+3}, в основе которого лежит гипотетический окисел U₅O₁₃, относятся к одной из двух пространственных групп: Стст или Pnam. В недавней работе (14) указывалось, что почти каждому типу структур с группой Стет соответствует тип с группой Рпат, и такие структуры должны принадлежать к одному стехиометрическому типу, быть родственными в отношении координации, иметь равное число формульных единиц в ячейке и близость одного из периодов ячейки. Все эти особенности наблюдаются у окислов гомологического ряда U_{5n+1}O_{13n+3}.

Интересно отметить, что в системе Ta_2O_5 —WO₃ (¹⁵) найдены соединения $Ta_{22}W_4O_{67}$ п $Ta_{30}W_2O_{81}$, структурно близкие к $U_{13}O_{34}$ и U_8O_{21} п подобным типом сверхструктуры. В отличие от окислов урана, период субъячейки с в этих соединениях не удвоен, что приводит к федоровским группам C2mm для $Ta_{22}W_4O_{67}$ и *Рbam* для $Ta_{30}W_2O_{81}$, которые переходят в группы Стет и Рпат при удвоении периода с. Взяв индексы из разверток слое вых линий U₈O₂₁, мы проиндицировали рентгенограмму гексагональной U₃O_{8-x} (¹⁶) со всеми сверхструктурными линиями в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a_0 = a_r$, $b_y = 8a_r / \sqrt{3}$, $c_s = 2 \times c_r$.

Такая интерпретация данных для гексагональной U_3O_{8-x} согласуется с результатами, полученными в (¹). Дебаеграмма фазы высокого давления γ - U_3O_8 не индицируется с параметрами решетки, приведенными в (¹⁷). Поэтому мы провели повторное изучение фазовых превращений в α - U_3O_8 при различных давлениях и температуре. Согласно нашим данным, при 20° в

Рис. 1. Разрез P - T - X-диаграммы для состава UO_{2,67}. $A - \alpha$ -U₃O₈; $B - \beta$ -U₃O₈; $B - \alpha$ -U₂O_{5+x}; $T - \eta$ -UO₃; $\mathcal{A} - \alpha$ -U₂O₅; $E - \gamma$ -U₂O₅ интервале давлений от 20 до 80 кбар наблюдаются две фазы: α -U₃O₈ (основная) и β -U₃O₈ (примесь). Выше 200° в отличие от (¹⁷) обнаружить β -U₃O₈ не удалось. При давлении в 20 кбар и температуре 350° нами отмечено появление фазы α -U₂O_{5+x} (γ -U₃O₈ по Вильсону). Обратимый переход α -U₂O_{5+x} $\rightarrow \alpha$ -U₃O₈, идущий под давлением (⁴⁷), в настоящей работе не подтвержден. При давлении 30 кбар и температуре 600° α -U₂O_{5+x} ($x \approx 0,33$) диспропорционирует на фазы высокого давления η -UO₃ (¹⁸) и α -U₂O₅.

Вероятно, поэтому Хукстра, Зигель и Галахер (¹⁹) предположили, что состав γ -U₃O₈, определенный в (¹⁷), неточен и должен быть выражен формулой α -U₂O₅. Нам представляется, что это не совсем верно, так как авторы (¹⁹) исходили из за-

ŝ

ранее заданного состава $UO_{2,5}(UO_2 + U_3O_8)$, а какие-либо экспериментальные данные, в случае α - U_3O_8 , для температур ниже 500° в работе (¹⁵) не приводятся. По-видимому, условия эксперимента в (¹⁷) были таковы, что фазовое превращение, связанное с отщеплением η - UO_3 в ощутимых количествах, не имело места. В противном случае, Вильсон вряд ли смог дать правильный набор межплоскостных расстояний фазы γ - U_3O_8 (α - U_2O_{5+x}) (¹⁷). Начиная с 50 кбар и температуры 800°, наблюдается появление фазы γ - U_2O_5 . Предварительный структурный анализ полученных нами кристаллов α - U_2O_5 показал, что они имеют моноклинную базоцентрированную ячейку. Параметры решетки и определенная однозначно федоровская группа представлены в табл. 1. Разрез P - T - X-диаграммы для состава $UO_{2,67}$ приведен на рис. 1.

В работе (¹⁹) высказано предположение, что окислу состава $UO_{2.375}$ (δ -U₃O₇ (²⁰)), вероятно, соответствует формула U₈O₁₉. При высоком давлении и температуре мы получили хорошо закристаллизованные образцы фазы $UO_{2.375}$. На некоторых рентгенограммах присутствовали сверхструктурные линии, указывающие на удвоение параметров *a* и *c* субъячейки, что говорит в пользу формулы U₈O₁₉.

Таким образом, нами установлено, что некоторые из описанных в литературе модификаций закиси — окиси урана не являются индивидуальными фазами δ-, β-, H-U₃O₈, и определены стехиометрические составы окислов в интервале UO_{2,50} — UO_{2,67}.

Московский государственный университет	Поступило
им. М. В. Ломоносова	9 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. Sato, H. Doi et al., Acta crystallogr., 14, 763 (1961). ² R. Sato, B. Ishii, J. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl., 2, 270 (1962). ³ R. Sato, H. Doi, H. Uchikoshi, J. Nucl. Mater., 15, 146 (1965). ³ Л. М. Ковба, Радиохимия, 9, 134 (1967). ⁵ V. J. Wheeler, R. M. Dell, E. Wait, J. Inorg. and Nucl. Chem., 26, 1829 (1964). ⁶ M. D. Karkhanavala, A. M. George, J. Nucl. Mater., 19, 267 (1966). ⁷ S. Steeb, D. Brucklacher, J. Less-Common Metals, 11, 263 (1966). ⁸ T. Sata, Bull. Tokyo Inst. Techn., 56, 21 (1963). ⁹ K. T. Notz, C. W. Huntington, W. Burkhardt, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 1, 213 (1962). ¹⁰ B. B. Рачев, Л. М. Ковба, E. А. Ипполитова, ДАН, 159, 1371 (1964). ¹¹ А. Ф. Бессонов, B. H. Стрекаловский, В. М. Устьянцев, Кристаллография, 10, 570 (1965). ¹² E. C. Макаров, ДАН, 139, 612 (1961). ¹³ М. I. S. Anderson, Bull. Soc. chim. France, 20, 781 (1953). ¹⁴ П. И. Крипякевич, Н. Л. Смирнова, Кристаллография, 16, 882 (1971). ¹⁵ N. S. Stephenson, R. S. Roth, Acta crystallogr., 27, 1010 (1971). ¹⁶ S. Steeb, P. Mitsch, J. Inorg. and Nucl. Chem., 29, 45 (1967). ¹⁷ W. B. Wilson, J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 3237 (1970). ²⁰ E. У. Кузьмичева, Л. М. Ковба, E. A. Ипполитова, Радиохимия, 10, 105 (1968).