

ЛЕЛЕТ МАКСИМ ИВАНОВИЧ

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОМОЛИБДАТОВ
И УРАНОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – Физическая химия

химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород

2013

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» (ННГУ)

Научный руководитель:

Сулейманов Евгений Владимирович

доктор химических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института химии ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты:

Смирнова Наталья Николаевна

доктор химических наук, заведующая лабораторией химической термодинамики Научно-исследовательского института химии ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Голубев Алексей Владимирович

кандидат химических наук, заместитель директора по радиационной безопасности и эксплуатации объекта (главный инженер) Нижегородского отделения филиала «Приволжский территориальный округ» ФГУП «РосРАО»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Защита состоится _____ 2013 г. в _____ ч. на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2, Зал научных демонстраций.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан _____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Актуальность исследования процессов комплексообразования ионов уранила с кислородсодержащими функциональными группами, которые могут содержать такие элементы, как сера, хром, селен, молибден или вольфрам, проявляется при решении вопросов обращения с радиоактивными отходами. Некоторые из этих элементов принимают непосредственное участие в ядерном топливном цикле. Например, молибден и вольфрам используются в изготовлении жаропрочных сплавов для реакторов и строительстве других объектов ядерной энергетики. Кроме того, молибден и селен образуются в результате выгорания ядерного топлива.

Исследование урановольфраматов и ураномолибдатов щелочных металлов в последние годы привлекает внимание многих ученых, работающих в области радиохимии, неорганической, физической химии, поскольку эти соединения являются удобными объектами для постановки фундаментальных модельных исследований и являются возможными формами связывания урана техногенного происхождения в биосфере. Кроме того, некоторые из них распространены в природе в виде промышленно значимых минералов урана, а также обнаруживают полезные электрофизические и оптические свойства.

К настоящему времени большинство исследований в этом направлении было посвящено получению монокристаллов урановольфраматов и ураномолибдатов щелочных металлов для последующего выяснения кристаллической структуры, а их свойства практически не исследовались. Хотя знание термодинамических и физико-химических свойств этих соединений необходимо для того, чтобы количественно описывать различные процессы с их участием и решать материаловедческие и фундаментальные задачи.

Цель работы заключалась в комплексном изучении термодинамических и физико-химических свойств ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов, образующихся в системах $M^I_2O - UO_3 - M^{VI}O_3$ ($M^I - Li, Na, K, Rb, Cs; M^{VI} - Mo, W$).

Научная новизна

В результате выполнения диссертационной работы разработаны методики синтеза урановольфраматов щелочных металлов с соотношениями элементов $M^I:U:M^{VI}$, равными 2:1:2, 2:2:1, 2:2:2 в виде монофазных поликристаллических порошков. Впервые получены температурные зависимости $C_p^0(T)$ ураномолибдатов и

урановольфраматов щелочных металлов с указанными соотношениями. Впервые определены стандартные энтальпии образования урановольфраматов щелочных металлов, образующихся в рядах $M^I_2UW_2O_{10}$ ($M^I - Na, K, Rb$), $M^I_2U_2WO_{10}$ ($M^I - K, Rb, Cs$), $M^I_2U_2W_2O_{13}$ ($M^I - Cs$) методом реакционной калориметрии. На основании этих данных рассчитаны стандартные термодинамические функции уранолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов с соотношениями элементов $M^I:U:M^{VI}$, равными 2:1:2, 2:2:1, 2:2:2, а также впервые проведен анализ влияния состава полученных соединений на значение их стандартных термодинамических функций образования. Проведено термодинамическое моделирование практически важных процессов с участием рассматриваемых соединений.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные результаты имеют фундаментальный характер и могут быть включены в соответствующие справочники. Они дают возможность в дальнейшем прогнозировать поведение изученных соединений при их возможном образовании в природных условиях и технологических процессах. В частности, в технологии переработки отработанного ядерного топлива существует проблема отделения урана от образующегося в результате деления его ядер молибдена. Поэтому полученные в работе характеристики уранолибдатов щелочных металлов могут быть использованы при решении технологических задач ядерно-топливного цикла. Результаты термодинамического моделирования могут применяться для предсказания поведения уранолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов в различных условиях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Условия получения урановольфраматов щелочных металлов, образующихся в системах $M^I_2O - UO_3 - WO_3$ ($M^I - Li, Na, K, Rb, Cs$), в виде монофазных поликристаллических порошков.
2. Результаты исследования полученных фаз методами дифференциального термического анализа и высокотемпературной рентгенографии.
3. Результаты определения методом низкотемпературной адиабатической калориметрии температурных зависимостей теплоемкости уранолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов, образующихся в системах $M^I_2O - UO_3 - M^{VI}O_3$ ($M^I - Li, Na, K, Rb, Cs; M^{VI} - Mo, W$) и расчет значений их стандартных энтропий образования.
4. Результаты определения методом реакционной калориметрии стандартных эн-

тальпий образования полученных соединений и расчет их стандартных функций Гиббса образования.

5. Результаты анализа влияния состава уранолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов на значения их стандартных термодинамических функций образования.

6. Результаты термодинамического моделирования практически важных процессов с участием рассматриваемых соединений.

Объектами исследования в диссертационной работе являются уранолибдаты и урановольфраматы щелочных металлов, образующиеся в системах $M^I_2O - UO_3 - M^{VI}O_3$ ($M^I - Li, Na, K, Rb, Cs$; $M^{VI} - Mo, W$).

Методология и методы исследования

Для синтеза соединений в работе был применен метод реакции в твердой фазе, а также использованы химические, физические и физико-химические методы анализа и исследования, в том числе рентгенография, термография, ИК-спектроскопия, реакционная калориметрия, адиабатическая низкотемпературная калориметрия и др.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов исследований была подтверждена апробацией работы, а также использованием комплекса современных приборов и физико-химических методов анализа неорганических соединений.

Апробация работы

Материалы диссертации были доложены на конференциях различного уровня, в том числе на Седьмой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия 2012», г. Димитровград; Четырнадцатой конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области; XVI Нижегородской сессии молодых ученых – естественные науки; VI Всероссийской конференции молодых ученых "Менделеев-2012", г. Санкт-Петербург; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012», г. Москва; V Российской школе-конференции по радиохимии и ядерным технологиям; VII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН Физикохимия-2012, г. Москва; XIX Международной конференции по химической термодинамике в России RCST-2013, г. Москва.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано пять статей в журналах, входящих в перечень ВАК, в том числе в Dalton Transactions, Journal of Chemical Thermodynamics и Вестник ННГУ, а также восемь тезисов докладов на конференциях и семинарах различного уровня.

Личный вклад автора

Диссертант непосредственно участвовал в исследовании соединений на всех его этапах, начиная с постановки задач и выполнения всего объема экспериментов и заканчивая обсуждением и оформлением результатов.

Объем и структура работы

Диссертационная работа включает введение, литературный обзор, главу с изложением перечня используемых реактивов, приборов и оборудования, методов анализа и исследования, обсуждение экспериментальных данных, заключение, выводы, библиографию и приложение. Диссертация содержит 210 страниц машинописного текста, включает 98 рисунков, 60 таблиц, в том числе 15 таблиц в приложении. Список цитированной литературы содержит 109 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» и п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0812), Министерства промышленности и инноваций Нижегородской области, Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект "Разработка калориметрического комплекса для проведения исследований в области создания новых материалов и химических технологий", дог. №142-У, 142/2-У). По результатам работы диссертанту была присуждена стипендия Ученого совета ННГУ (2011 г.), стипендия им. Г.А. Разуваева (2012 г.), стипендия Президента Российской Федерации (2013 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор. Синтез, строение и свойства ураномолибдатов и урановольфраматов, образующихся в системах $M^I_2O - UO_3 - M^{VI}O_3$ ($M^I - Li, Na, K, Rb, Cs; M^{VI} - W, Mo$)

В данной главе диссертации представлен литературный обзор и анализ имеющейся научной информации об ураномолибдатах и урановольфраматах щелочных металлов, образующихся в системах $M^I_2O - UO_3 - M^{VI}O_3$ ($M^I - Li, Na, K, Rb, Cs; M^{VI} - Mo, W$). Отдельные разделы посвящены общей характеристике и классификации ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов с соотношением элементов $M^I:U:M^{VI}$, равным 2:1:2, 2:2:1, 2:2:2, а также рассмотрению публикаций о синтезе, строении и исследовании свойств этих соединений.

Анализ литературных данных показал, что отсутствует систематичность в изучении известных ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов, практически нет информации о физико-химических свойствах этих соединений, в частности, термодинамических данных. На основании обзора литературы были сформулированы задачи дальнейшего диссертационного исследования.

Глава 2. Реактивы, аппаратура и методы исследования ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов

В данной главе приведены объекты исследования, используемые реактивы, оборудование и методы. Объектами исследования диссертационной работы являются ураномолибдаты и урановольфраматы щелочных металлов, образующиеся в системах $M^I_2O - UO_3 - M^{VI}O_3$ ($M^I - Li, Na, K, Rb, Cs; M^{VI} - Mo, W$) с соотношением элементов $M^I:U:M^{VI}$, равным 2:1:2, 2:2:1, 2:2:2.

Фазовую индивидуальность полученных соединений контролировали рентгенометрически. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000 (излучение $CuK\alpha$ -излучение, геометрия съемки на отражение с шагом сканирования 0.02° , в интервале 2θ $10^\circ - 50^\circ$). Погрешность определения дифракционных углов $\Delta\theta^\circ$ составляла $\pm 1.5^\circ$. Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили в интервале $25 - 900^\circ C$ на том же дифрактометре с шагом сканирования 0.02° в интервале 2θ $10^\circ - 50^\circ$ с использованием приставки Shimadzu HA-1001. Элементный состав определяли на последовательном волнодисперсионном рент-

генофлуоресцентном спектрометре Lab Center XRF-1800 (Shimadzu). Взвешивание образцов проводили на аналитических весах AF-R220CE фирмы VIBRA SHINKO Denshi с точностью ± 0.0001 г.

ИК-спектроскопическое исследование выполняли с помощью ИК-Фурье спектрофотометра FTIR-8400S (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел 4000-400 см^{-1} . Исследуемые образцы готовили в виде тонкодисперсных взвесей в вазелиновом масле, выполнявшем также роль внутреннего стандарта. Точность определения положения максимумов поглощения составляла $\pm (5\div 7)$ см^{-1} . Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили

Таблица 1. Исследуемые ураномолибдаты и урановольфраматы щелочных металлов

$M^I:U:M^{VI}$	$M^{VI} - Mo$	$M^{VI} - W$
2:1:2	Li ₂ UMo ₂ O ₁₀ Na ₂ UMo ₂ O ₁₀ K ₂ UMo ₂ O ₁₀ Rb ₂ UMo ₂ O ₁₀ Cs ₂ UMo ₂ O ₁₀	Na ₂ UW ₂ O ₁₀ K ₂ UW ₂ O ₁₀ Rb ₂ UW ₂ O ₁₀
2:2:1	K ₂ U ₂ MoO ₁₀ Rb ₂ U ₂ MoO ₁₀	K ₂ U ₂ WO ₁₀ Rb ₂ U ₂ WO ₁₀ Cs ₂ U ₂ WO ₁₀
2:2:2		Cs ₂ U ₂ W ₂ O ₁₃

$\pm 1^\circ\text{C}$.

Для измерений теплоемкости образцов исследуемых веществ в интервале 6–320 К использовали автоматический низкотемпературный адиабатический калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный ООО «Термакс». Для проверки надежности работы калориметрической установки измеряли теплоемкость эталонного образца бензойной кислоты марки К-1. Полученные данные показали, что отклонения полученных значений C_p^0 бензойной кислоты от соответствующих паспортных данных составляют менее 2.0% в интервале 6–20 К, и не превышают 0.4% в интервале 20–80 К и 0.2 % в области 80–320 К.

Для определения энтальпий химических реакций использовали дифференциальный теплопроводящий калориметр системы Тиана-Кальве Calvet 2.0, разработанный и изготовленный диссертантом в процессе выполнения диссертационного исследования. Для оценки случайной и систематической погрешностей определяли стандартные энтальпии растворения при $T=298.15$ К хлорида калия в

бидистиллированной воде (0.278 моль KCl на 1000 г H₂O). Среднее значение из семи опытов составило (17.49±0.51) кДж/моль (справочное значение (17.56±0.08) кДж/моль¹). Суммарная относительная погрешность не превышала 3.0%.

Глава 3. Результаты и обсуждение. Синтез и термодинамические свойства ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов

3.1. Синтез ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов

Имеющаяся в научной литературе информация об ураномолибдатах и урановольфраматах щелочных металлов не дает целостного представления об условиях синтеза монофазных поликристаллических порошков этих соединений. Если для ураномолибдатов методики и условия синтеза были описаны, для урановольфраматов такая информация отсутствовала. В частности, противоречивый характер известных данных о синтезе урановольфраматов наглядно представлен в разделах литературного обзора. Исходя из проведенного анализа литературы, для получения исследуемых фаз нами как оптимальный был выбран метод реакции в твердой фазе. К его преимуществам можно отнести малое число стадий, относительную быстротечность протекания реакции и меньшую трудоемкость. Кроме того, для оптимизации процесса синтеза при получении урановольфраматов поиск оптимального температурного режима синтеза являлся приоритетной задачей.

Образцы для исследования готовили спеканием навесок оксида урана(VI), оксидов молибдена(VI)/вольфрама(VI) и нитрата соответствующего щелочного металла, взятых в необходимых стехиометрических соотношениях. Температура и время синтеза урановольфраматов щелочных металлов указаны в табл. 2. В ходе работы руководствовались результатами рентгенофазового анализа, записывая после каждой стадии синтеза дифрактограммы образцов, добиваясь их подобия с теоретическими, которые рассчитывали на основе кристаллографических данных, приведенных в литературе.

Для подтверждения конечных составов полученных образцов их исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа. Для подтверждения отсутствия в образцах воды использовали ИК-спектроскопию. В соответствии с вышеизложенным, была разработана методика синтеза урановольфраматов щелочных металлов реакцией в твердой фазе.

¹ Термические константы веществ / Под ред. Глушко В. П. – М. : Изд-во АН СССР, 1965-1981. – Т. I-X.

Таблица 2. Условия синтеза урановольфраматов щелочных металлов

$M^I:U:W$	Соединение	Исходные компоненты	T, °C	Время, ч
2:1:2	$Na_2UW_2O_{10}$	$NaNO_3, UO_3, WO_3$	600	168
	$K_2UW_2O_{10}$	KNO_3, UO_3, WO_3	650	96
	$Rb_2UW_2O_{10}$	$RbNO_3, UO_3, WO_3$	650	168
2:2:1	$K_2U_2WO_{10}$	KNO_3, UO_3, WO_3	650	120
	$Rb_2U_2WO_{10}$	$RbNO_3, UO_3, WO_3$	650	120
	$Cs_2U_2WO_{10}$	$CsNO_3, UO_3, WO_3$	650	120
2:2:2	$Cs_2U_2W_2O_{13}$	$CsNO_3, UO_3, WO_3$	700	120

3.2. Термические свойства ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов

Для изучения термических свойств рассматриваемых соединений методом дифференциального термического анализа определили их температуры плавления и исследовали фазовые превращения (табл. 3). У многих образцов выявили инконгруэнтный тип плавления.

Таблица 3. Температуры плавления и полиморфных переходов ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов

Соединение	$T_{пер.}, °C$	$T_{пл.}, °C$	Соединение	$T_{пер.}, °C$	$T_{пл.}, °C$
$Li_2UMo_2O_{10}$	-	647	$Na_2UW_2O_{10}$	-	671
$Na_2UMo_2O_{10}$	-	654	$K_2UW_2O_{10}$	-	764
$K_2UMo_2O_{10}$	-	675	$Rb_2UW_2O_{10}$	-	683
$Rb_2UMo_2O_{10}$	310, 530	695	$K_2U_2WO_{10}$	928	1115
$Cs_2UMo_2O_{10}$	582	726	$Rb_2U_2WO_{10}$	-	1109
$K_2U_2MoO_{10}$	-	683	$Cs_2U_2WO_{10}$	-	1027
$Rb_2U_2MoO_{10}$	-	686	$Cs_2U_2W_2O_{13}$	731	863

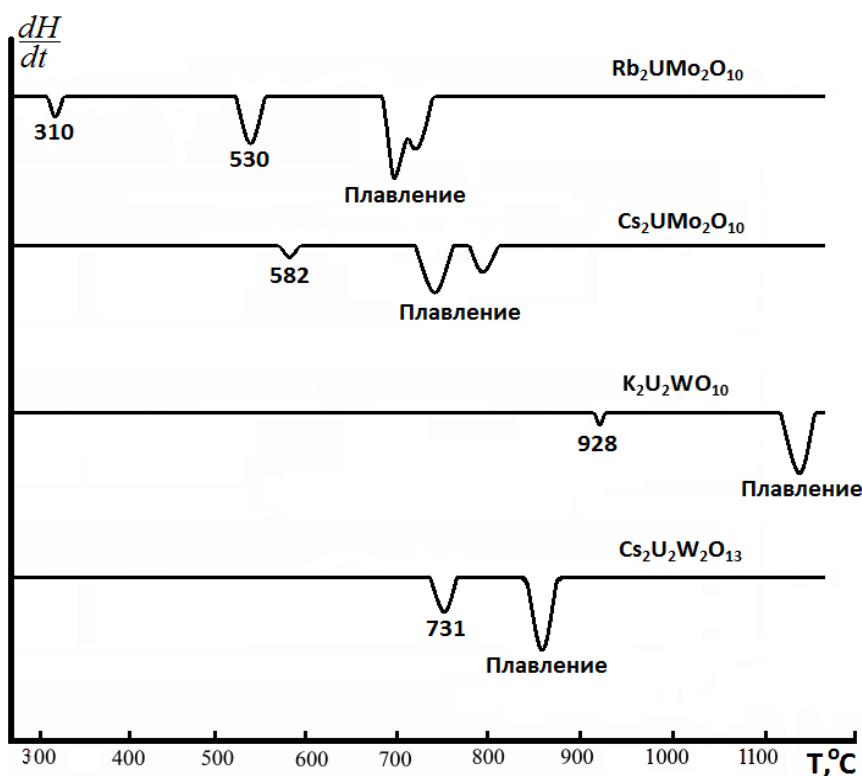


Рисунок 1. Термограммы некоторых соединений

Для четырех соединений установили наличие эндоэффектов (рис. 1) и определили их температуры (табл. 3). Определили обратимость и воспроизводимость этих переходов и отнесли их к полиморфным превращениям.

С помощью метода высокотемпературной рентгенографии (ВТР) установили, что в случае ураномолибдата цезия $\text{Cs}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$ каких-либо серьезных структурных изменений в его кристаллической структуре не происходит, а выявленные эффекты можно отнести к незначительным перестроениям структуры. Природу эндоэффекта на кривой ДТА урановольфрамата калия $\text{K}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}$ при 928°C установить не удалось из-за температурных ограничений метода ВТР (предел 900°C). На термограмме ураномолибдата рубидия $\text{Rb}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$ (рис. 1) присутствуют два полиморфных перехода – при температурах 310°C и 530°C . В результате протекания процессов, вызывающих первый эндоэффект, изменений на рентгенограмме практически не происходит. Во втором случае наблюдается повышение сингонии из моноклинной в ромбическую. В случае с урановольфраматом цезия $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{W}_2\text{O}_{13}$ изменения в сингонии не происходит, но довольно сильно изменяются параметры решетки соединения. Параметры элементарных ячеек со-

единений $\text{Rb}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cs}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$ и $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{W}_2\text{O}_{13}$ при разных температурах представлены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек некоторых соединений при разных температурах

Соединение	T, °C	Параметры элементарной ячейки
$\text{Rb}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	25	$a = 12.302 \text{ \AA}$, $b = 13.638 \text{ \AA}$, $c = 13.508 \text{ \AA}$; $\beta = 94.975^\circ$ ²
	350	$a = 12.302 \pm 0.014 \text{ \AA}$, $b = 14.059 \pm 0.012 \text{ \AA}$, $c = 13.33 \pm 0.017 \text{ \AA}$; $\beta = 94.000 \pm 3.541^\circ$
	620	$a = 11.200 \pm 0.021 \text{ \AA}$, $b = 11.980 \pm 0.023 \text{ \AA}$, $c = 13.800 \pm 0.013 \text{ \AA}$; $\beta = 90.000 \pm 3.880^\circ$
$\text{Cs}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	25	$a = 11.762(2) \text{ \AA}$, $b = 14.081(2) \text{ \AA}$, $c = 14.323(2) \text{ \AA}$ ³
	300	$a = 11.760 \pm 0.016 \text{ \AA}$, $b = 14.080 \pm 0.009 \text{ \AA}$, $c = 14.400 \pm 0.021 \text{ \AA}$
	630	$a = 11.800 \pm 0.031 \text{ \AA}$, $b = 14.100 \pm 0.011 \text{ \AA}$, $c = 14.800 \pm 0.023 \text{ \AA}$
$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{W}_2\text{O}_{13}$	25	$a = 7.662 \text{ \AA}$, $b = 9.607 \text{ \AA}$, $c = 10.232 \text{ \AA}$; $\alpha = 90.639^\circ$, $\beta = 94.835^\circ$, $\gamma = 109.382^\circ$ ⁴
	300	$a = 7.662 \pm 0.014 \text{ \AA}$, $b = 9.607 \pm 0.037 \text{ \AA}$, $c = 10.220 \pm 0.041 \text{ \AA}$; $\alpha = 90.639^\circ$, $\beta = 94.835^\circ$, $\gamma = 109.382^\circ$
	750	$a = 7.662 \pm 0.014 \text{ \AA}$, $b = 9.607 \pm 0.037 \text{ \AA}$, $c = 11.800 \pm 0.071 \text{ \AA}$; $\alpha = 90.639^\circ$, $\beta = 96.835 \pm 4.14^\circ$, $\gamma = 118.00 \pm 2.47^\circ$

² Krivovichev, S. V. Crystal Structures of $\text{Rb}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Rb}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$, $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3]$ and $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_6(\text{MoO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_2]$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – Т. 168. – С. 245-258.

³ Krivovichev, S. V. Crystal structures of $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ and $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})$ // The Canadian Mineralogist. – 2005. – Т. 43. – С. 713-720.

⁴ Селиверстов, А. Н. Синтез и кристаллическая структура нового представителя ряда урановольфраматов состава $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{W}_2\text{O}_9)]$ // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2009. – Т. 6(1). – С. 90-95.

3.3. Термодинамические свойства уранолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов

Теплоемкость и энтропия

В ходе выполнения диссертационного исследования исследовали температурные зависимости теплоемкости семи урановольфраматов и семи уранолибдатов щелочных металлов в интервале от 6 до 320 К. Все соединения в рассмотренном интервале температур находились в стабильном состоянии. Как видно из графиков (рис. 2, 3), их теплоемкости плавно увеличиваются с ростом температуры и не имеют особенностей. Это указывает на отсутствие каких-либо превращений с исследуемыми соединениями в области средних и низких температур и определяет их как вещества с довольно устойчивой структурой.

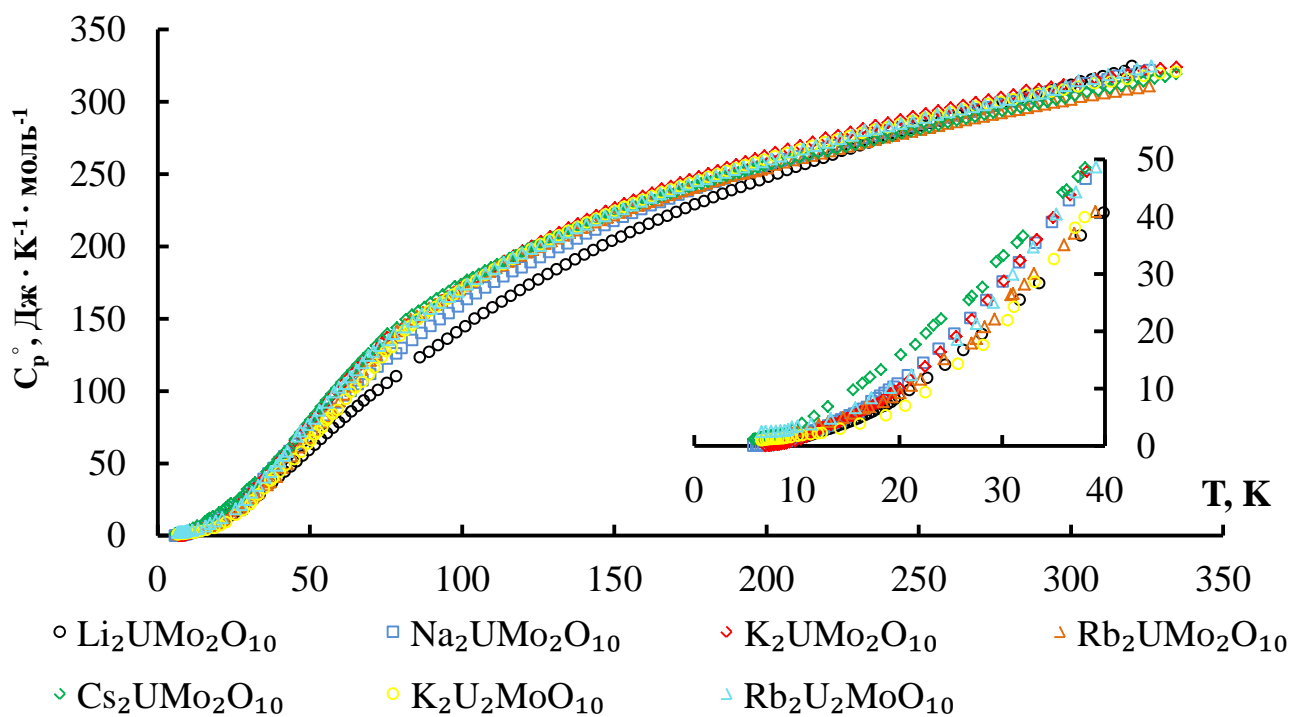


Рисунок 2. Температурные зависимости теплоемкости ураномолибдатов щелочных металлов в интервале 6–320 К

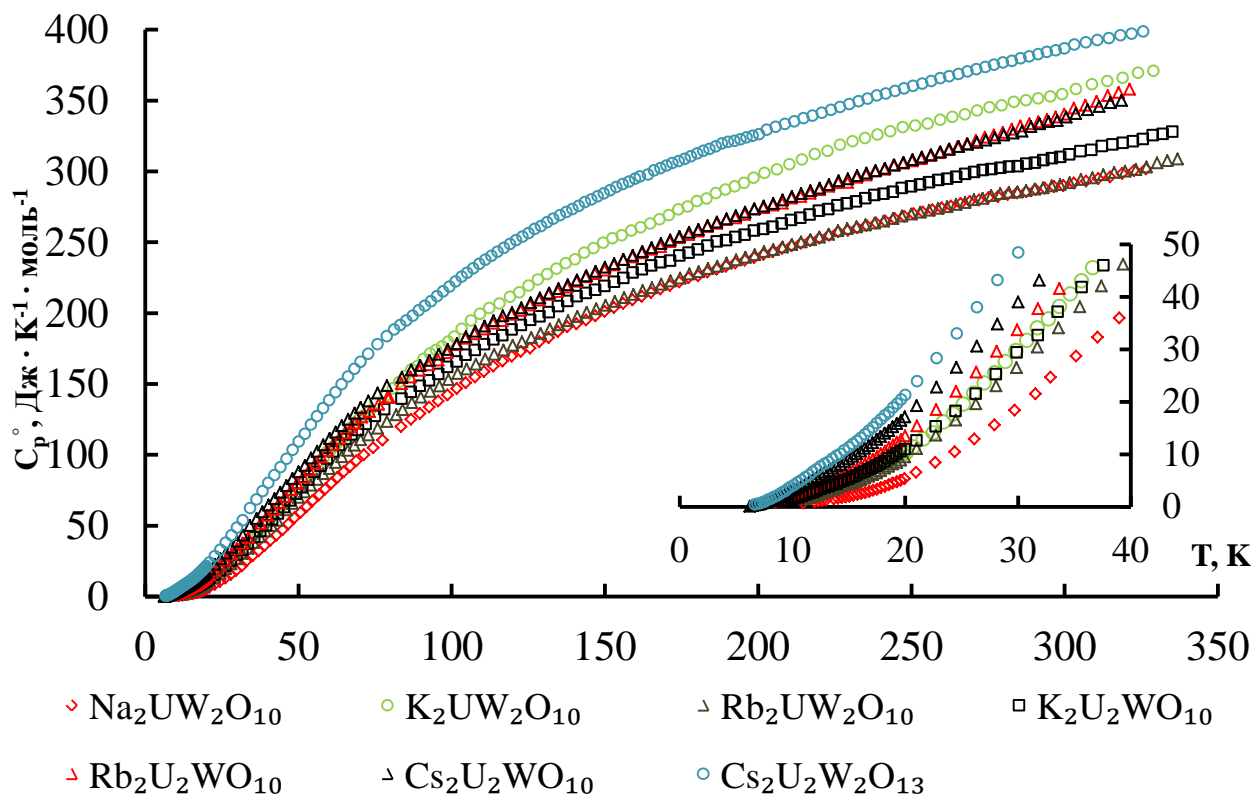


Рисунок 3. Температурные зависимости теплоемкости урановольфраматов щелочных металлов в интервале 6–320 К

Таблица 5. Стандартные термодинамические функции исследуемых соединений при температуре 298.15 К

$M^I:U:M^{VI}$	Соединение	C_p° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, кДж·моль ⁻¹	$S^\circ(T)$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$, кДж·моль ⁻¹
2:1:2	Li ₂ UMo ₂ O ₁₀	310.1	53.91	344.5	48.81
	Na ₂ UMo ₂ O ₁₀	308.6	56.53	373.2	54.74
	K ₂ UMo ₂ O ₁₀	311.8	58.62	389.8	57.61
	Rb ₂ UMo ₂ O ₁₀	300.7	56.85	377.3	55.64
	Cs ₂ UMo ₂ O ₁₀	302.5	57.67	393.8	59.73
2:2:1	K ₂ U ₂ MoO ₁₀	308.5	57.44	374.1	54.10
	Rb ₂ U ₂ MoO ₁₀	310.8	58.09	390.4	58.29
2:1:2	Na ₂ UW ₂ O ₁₀	289.6	52.23	333.4	47.18
	K ₂ UW ₂ O ₁₀	353.7	64.91	423.3	61.29
	Rb ₂ UW ₂ O ₁₀	290.5	53.62	354.4	52.05
2:2:1	K ₂ U ₂ WO ₁₀	309.8	57.33	379.6	55.84
	Rb ₂ U ₂ WO ₁₀	338.9	61.03	405.7	59.94
	Cs ₂ U ₂ WO ₁₀	336.1	61.64	418.0	62.99
2:2:2	Cs ₂ U ₂ W ₂ O ₁₃	385.8	73.89	507.8	77.51

Для расчета стандартных термодинамических функций рассматриваемых соединений значения их теплоемкости экстраполировали от температуры начала измерения к нулю степенной функцией следующего вида $C_p^\circ = A \cdot T^n$. На основании полученных экспериментальных данных рассчитали абсолютную энтропию, а также энтальпию и функцию Гиббса нагревания во всем интервале температур. Значения этих величин при температуре 298.15 К представлены в табл. 5. Из таблицы видно, что значения термодинамических функций хорошо согласуются и в целом увеличиваются в пределах каждого ряда с ростом порядкового номера щелочного металла.

Стандартная энтальпия образования

Для определения стандартных функций Гиббса образования урановольфраматов щелочных металлов были определены их стандартные энтальпии образования. Для ураномолибдатов соответствующие данные были приведены в литературном обзоре. Расчет проводили путем определения стандартных энтальпий взаимодействия ряда веществ с водным раствором фтороводородной кислоты. Тер-

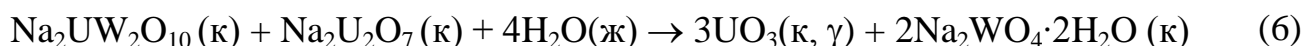
мохимический цикл показан на примере урановольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$ (табл. 6).

Таблица 6. Термохимический цикл на примере $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$

№	Реакция	$\Delta_r H^\circ(298)$, кДж · моль ⁻¹
(1)	$\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\text{к}) + \text{HF}$ раствор (8.5 М) → раствор А1 {0.3311 г $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\text{к}) + 26.43$ г HF раствор (8.5 М)}	-157.02; -157.84; -154.88; -156.08 Среднее -156.46 ± 2.02
(2)	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{к}) + \text{раствор А1} \rightarrow \text{раствор А2}$ {0.2586 г $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{к}) + (0.3311$ г $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\text{к}) + 26.43$ г HF раствор (8.5 М)}	-256.25; -243.05; -246.28; -255.09; -239.17; -246.81 Среднее -247.78 ± 7.04
(3)	$4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{раствор А2} \rightarrow \text{раствор А3}$ {0.0294 г $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + (0.2586$ г $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{к}) + 0.3311$ г $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\text{к}) + 26.43$ г HF р-р (8.5 М)}	0 ⁵ Среднее 0
(4)	$3\text{UO}_3(\text{к}, \gamma) + \text{HF}$ раствор (8.5М) → раствор В1 {0.35 г $\text{UO}_3(\text{к}, \gamma) + 26.43$ г HF раствор (8.5 М)}	-396.00; -385.68; -384.69; -387.96 Среднее -388.58 ± 8.16
(5)	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к}) + \text{раствор В1} \rightarrow \text{раствор В2}$ {0.2691 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к}) + (0.35$ г $\text{UO}_3(\text{к}, \gamma) + 26.43$ г HF раствор (8.5 М)}	-158.30; -159.10; -163.88; -165.52; -161.06 Среднее -161.57 ± 3.83

⁵Ниже чувствительности прибора

Соотношения реагентов были подобраны таким образом, чтобы состав растворов, образующихся в результате реакций (3) и (5), был идентичным. С учетом этого, алгебраическая сумма уравнений (1)–(5) приводит к уравнению (6).



Отсюда, в соответствии с законом Гесса, можно записать следующие выражения:

$$\Delta_r H_6^\circ(298) = \Delta_r H_1^\circ(298) + \Delta_r H_2^\circ(298) + \Delta_r H_3^\circ(298) - \Delta_r H_4^\circ(298) - \Delta_r H_5^\circ(298) \quad (7)$$

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}, \text{к}) = 3\Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_3, \text{к}, \gamma) + 2\Delta_f H^\circ(298, \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{к}) - \Delta_f H^\circ(298, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7, \text{к}) - 4\Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_r H_6^\circ(298) \quad (8)$$

По последнему соотношению (ур. 8) с использованием экспериментально определенных величин $\Delta_r H_{1-5}^\circ(298)$ и литературных данных ($\Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_3, \text{к}, \gamma) = -(1223.8 \pm 2.1)$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ(298, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7, \text{к}) = -(3196.6 \pm 4.2)$ кДж/моль;

$\Delta_f H^\circ(298, \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -2138.902$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -(285.829 \pm 0.04)$ кДж/моль) была вычислена стандартная энтальпия образования урановольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$, равная $-(3755 \pm 13)$ кДж/моль.

Для каждого урановольфрамата составили свой термохимический цикл. Вычисленные стандартные энтальпии образования представлены в табл. 7.

Таблица 7. Стандартные термодинамические функции образования исследуемых соединений при температуре 298.15 К

$M^I:U:M^{VI}$	Соединение	$-\Delta_f H^\circ,$ кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_f S^\circ,$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-\Delta_f G^\circ,$ кДж·моль ⁻¹
2:1:2	$\text{Li}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	$(3449 \pm 3)^6$	846 ± 1	3196 ± 3
	$\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	$(3500 \pm 3)^6$	862 ± 1	3242 ± 3
	$\text{K}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	$(3529 \pm 3)^6$	872 ± 1	3268 ± 3
	$\text{Rb}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	$(3543 \pm 3)^6$	908 ± 1	3272 ± 3
	$\text{Cs}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	$(3530 \pm 3)^6$	909 ± 1	3258 ± 3
2:2:1	$\text{K}_2\text{U}_2\text{MoO}_{10}$	$(4018 \pm 5)^6$	909 ± 1	3746 ± 3
	$\text{Rb}_2\text{U}_2\text{MoO}_{10}$	$(4009 \pm 5)^6$	917 ± 1	3735 ± 3
2:1:2	$\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$	3755 ± 13	910 ± 1	3484 ± 13
	$\text{K}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$	3897 ± 10	847 ± 1	3645 ± 10
	$\text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$	3861 ± 14	940 ± 1	3581 ± 14
2:2:1	$\text{K}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}$	4185 ± 8	908 ± 1	3914 ± 8
	$\text{Rb}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}$	4210 ± 10	906 ± 1	3940 ± 10
	$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}$	4227 ± 10	911 ± 1	3956 ± 10
2:2:2	$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{W}_2\text{O}_{13}$	4834 ± 8	1161 ± 1	4487 ± 8

⁶ Голубев, А. В. Синтез, строение и физико-химические свойства ураномолибдатов щелочных металлов : дис. ... канд. хим. наук. – Н.Новгород : Изд-во ННГУ, 2007.

Для анализа влияния состава рассматриваемых соединений на значение их энтальпий образования вычисляли сумму стандартных энтальпий образования кристаллических оксидов с учетом стехиометрии для каждого из рассматриваемых веществ. Отношение стандартной энтальпии образования соединения к сумме стандартных энтальпий образования составляющих его оксидов может служить мерой выигрыша в энергии при переходе атомов щелочного металла, урана, вольфрама или молибдена из их оксидов в сложные оксиды, то есть характеризо-

вать перераспределение электронов атомов металлов между атомами кислорода. Анализ этой зависимости от радиуса иона соответствующих щелочных металлов, представленный на рисунке 4, показывает, что в целом стабилизация структур возрастает от производных лития к производным цезия. Это вполне логично ввиду снижения электроотрицательности атомов щелочных металлов в ряду от лития к цезию.

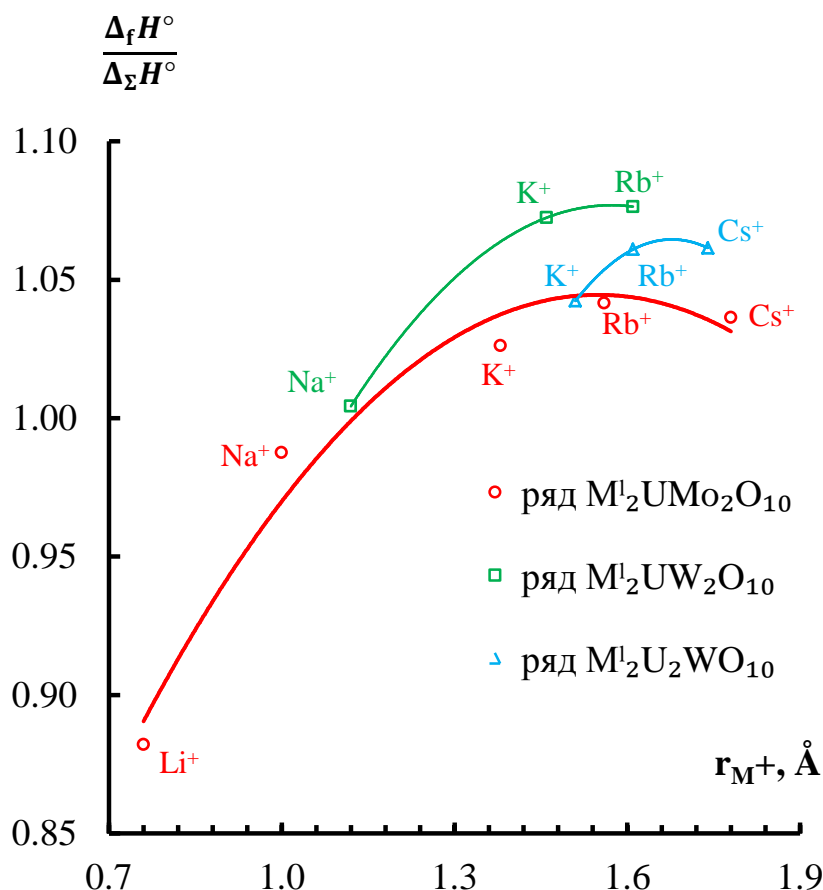


Рисунок 4. Зависимость значений $\Delta_f H^\circ/\Delta_\Sigma H^\circ$ ураномолибдатов и урановольфраматов от радиуса иона соответствующих щелочных металлов

Стандартная функция Гиббса образования

На основании рассчитанных значений стандартных энтальпий и энтропий образования (табл. 7) по уравнению Гиббса-Гельмгольца вычислили стандартные функции Гиббса образования 14 соединений состава $M^I_2UMo_2O_{10}$ (M^I – Li, Na, K, Rb, Cs), $M^I_2U_2MoO_{10}$ (M^I – K, Rb), $M^I_2UW_2O_{10}$ (M^I – Na, K, Rb), $M^I_2U_2WO_{10}$ (M^I – K, Rb, Cs), $M^I_2U_2W_2O_{13}$ (M^I – Cs) при 298.15 К. Полученные значения представлены в таблице 7.

3.4. Термодинамическое моделирование процессов с участием ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов

Минеральные равновесия с участием соединений $M^I_2UMo_2O_{10}$ (M^I – Li, Na, K, Rb, Cs)

Полученные стандартные функции Гиббса образования исследуемых соединений в совокупности с использованием метода равновесного термодинамического моделирования, выполненного с помощью программного комплекса "GIBBS", позволяют количественно охарактеризовать различные практически важные процессы с участием ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов, в том числе и природного характера. К числу таковых относится, например, минералообразование. Кроме того, в ряду катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ присутствует цезий, включающий в себя изотоп ^{137}Cs , который является одним из главных компонентов радиоактивного загрязнения биосферы. Поэтому выявление возможности минералообразования с участием рассматриваемых соединений представляет большой интерес. В нашем случае была рассмотрена задача, заключающаяся в установлении того, в какой последовательности изменяется вероятность связывания катионов M^I (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), входящих в состав $M^I_2UMo_2O_{10}$.

Для решения этой задачи в качестве модельной системы рассматривали смесь жидкой воды, хлоридов указанных катионов, оксида урана(VI) и оксида молибдена(VI). Рассчитывали равновесный состав смеси и устанавливали, соединение $M^I_2UMo_2O_{10}$ какого металла M^I преобладает в осадке. Как правило, в осадке присутствовали соединения двух металлов в заметно отличающихся количествах. После этого преобладающее соединение исключали из числа веществ, которые могут образоваться в системе, и повторяли процедуру вычисления. Данным методом был получен "вытеснительный ряд металлов", который выглядит следующим образом (слева направо вытеснительная способность снижается): Cs – Rb – Na – K – Li.

Растворимость в водных растворах

Методологические принципы и возможности термодинамического моделирования с помощью комплекса "GIBBS" были рассмотрены на примере ураномо-

либдата калия $K_2UMo_2O_{10}$, выбранного в качестве модельного соединения⁷. В результате был количественно охарактеризован процесс растворения этого соединения, проходящий в системе "осадок-раствор" при различных значениях pH, а также в отсутствии и присутствии в системе углекислого газа.

Выполненный расчет показал, что в рассматриваемых системах в зависимости от элементного состава соединения и давления углекислого газа в осадке наряду с кристаллами $M^I_2UM^{VI}_2O_{10}$ в определённых областях pH раствора могут образовываться и другие твердые вещества (рис. 5).

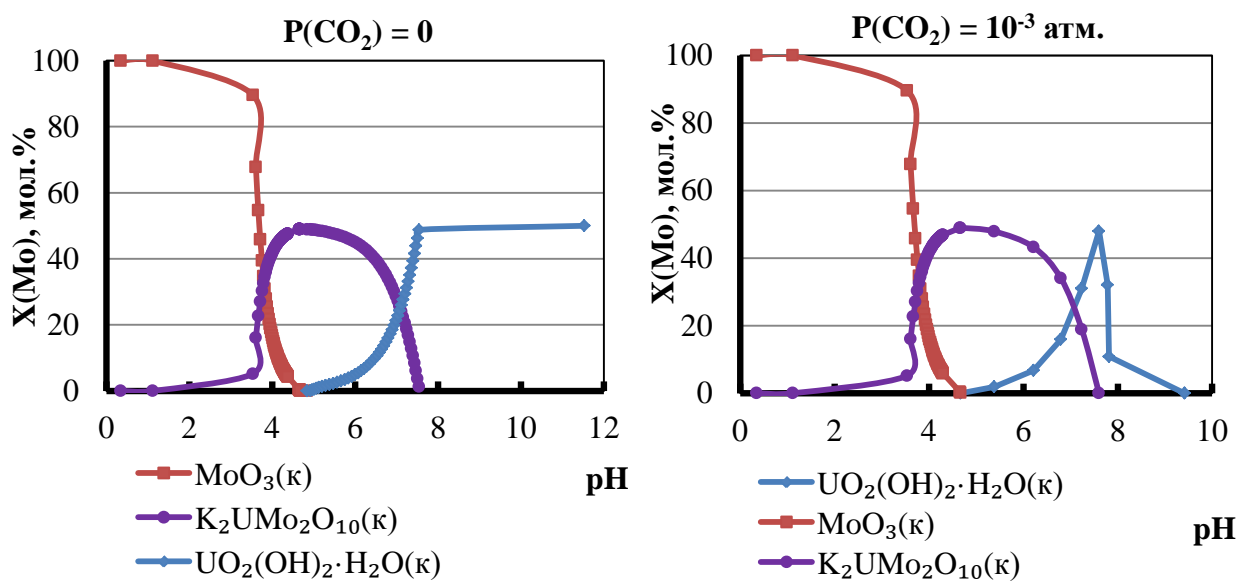


Рисунок 5. Состав осадка в системе " $K_2UMo_2O_{10}(к)$ – водный раствор – газ"

Так, в сильнокислой среде ($pH < 3$) может происходить разложение соединения с образованием оксида молибдена(VI)/вольфрама(VI). В слабокислой, нейтральной и слабощелочной областях доминирует фаза $M^I_2UM^{VI}_2O_{10}$. В средне- и сильнощелочной среде в отсутствие углекислого газа соединение распадается на гидроксиды уранила и ионы $M^{VI}O_4^{2-}$. При наличии в системе CO_2 , начиная с pH 8÷9, уран может переходить в раствор в виде карбонатных комплексов. На рис. 6 показано изменение растворимости ураномолибдата калия при варьировании pH. На этот же график нанесено экспериментально определенное ранее значение данной величины для ураномолибдата калия, которое достаточно хорошо согласуется с результатами расчета. Общей чертой полученных зависимостей является срав-

⁷ Термодинамическое моделирование для ряда урановольфраматов $M^I_2UW_2O_{10}$ было выполнено на примере урановольфрамата натрия $Na_2UW_2O_{10}$. Результаты приведены в тексте диссертации.

нительно большая растворимость соединений в сильноокислой области – на уровне 10^{-1} М.

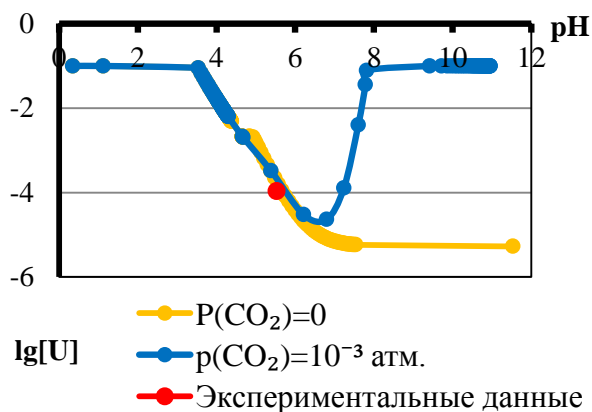


Рисунок 6. Зависимость растворимости урановольфрамата $K_2UMo_2O_{10}$ от pH

этого факта и полученных термодинамических данных на примере ураномолибдата калия $K_2UMo_2O_{10}$ был смоделирован данный процесс. В дальнейшем это позволит разработать методики получения ураномолибдатов из водных растворов, максимально свободных от примесей. С помощью комплекса "GIBBS" были рассмотрена система $K_2MoO_4 - UO_3 - H_2O$ при $T=298K$ в отсутствие углекислого газа. В качестве варьируемых параметров использовали соотношение исходных компонентов в зависимости от содержания урана. Из рис. 7 видно, что ураномолибдат калия в смеси с осадками $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$, MoO_3 и $K_2Mo_2O_7$ (желтая со штриховкой область) образуется в широком интервале концентраций урана.

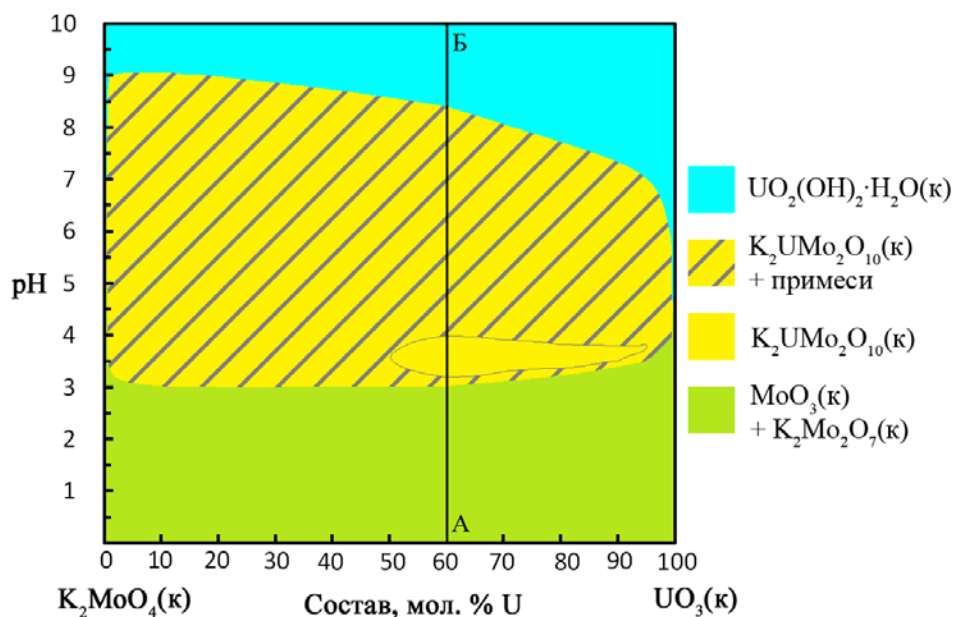


Рисунок 7. Диаграмма состава твердой фазы в системе « $K_2MoO_4(к) - UO_3(к) - H_2O(ж)$ » в зависимости от pH среды

Синтез ураномолибдата калия $K_2UMo_2O_{10}$ из водного раствора

При рассмотрении процессов синтеза соединений $M^I_2UM^{VI}_2O_{10}$ нами в первую очередь рассматривался метод реакции в твердой фазе. Однако в литературе присутствовала информация о синтезе этих соединений, в частности ураномолибдата калия, из водных растворов. Поэтому на основании

Фактически уже при введении урана в систему происходит выпадение $K_2UMo_2O_{10}$ в осадок. В сильнокислой области при $pH < 3$ во всем интервале составов в осадке присутствуют MoO_3 и $K_2Mo_2O_7$. Димолибдат калия образуется только в кислой среде в интервале составов от 0 до 40 мол. % U, т.е. в избытке молибдата калия над оксидом урана. В нейтральной и слабощелочной среде наблюдается образование преимущественно гидроксида уранила $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$. В малых количествах в осадок выпадает и ураномолибдат калия, причем, как видно из рисунка 7, с увеличением концентрации урана верхняя область его существования снижается от pH 9 при 10 мол.% U до pH 6.5 при 95 мол.% U. В сильнощелочной среде в осадке накапливается только $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$. С высокой долей вероятности наиболее интересным для исследователей, занимающихся синтезом, будет являться участок, выделенный на рис. 7 желтым цветом без штриховки. Он представляет собой область существования чистой фазы ураномолибдата калия. Наиболее «широкий» (в единицах pH) интервал образования этого соединения приходится на состав исходной смеси, соответствующий 60 мол.% U.

Исходя из этого, можно заключить, что в такой системе оптимальным соотношением реагентов для синтеза $K_2UMo_2O_{10}$ является: 0.4 моль K_2MoO_4 – 0.6 моль UO_3 – 1.0 кг H_2O в интервале pH 3.3–4. Для наглядности на рис. 8 представлен состав осадка в зависимости от pH раствора при содержании урана, равном 60 мол.% (количественный «срез» по отрезку AB на рис. 7).

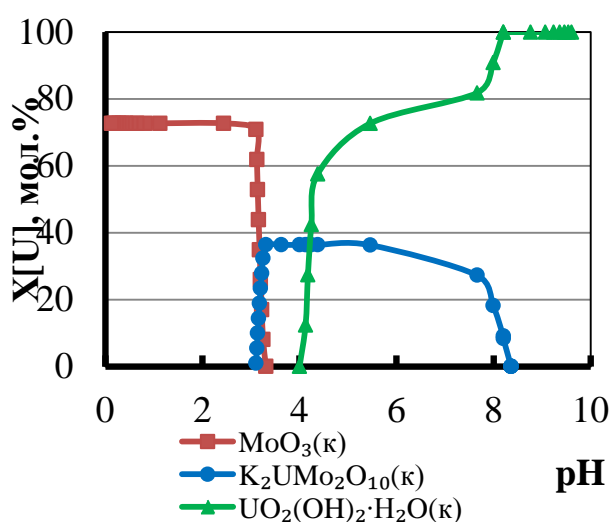


Рисунок 8. Состав осадка в системе «0.4 моль $K_2MoO_4(к)$ – 0.6 моль $UO_3(к)$ – 1 кг $H_2O(ж)$ » («срез» AB на рис. 7)

Как видно из этого рисунка, в сильнокислой области ($pH < 3$) происходит разложение ураномолибдата калия до оксида молибдена(VI). Область pH 3.3–4 – в растворе присутствует только осадок $K_2UMo_2O_{10}$. При дальнейшем увеличении значения водородного показателя начинается образование гидроксида уранила с постепенным растворением осадка ураномолибдата. При pH 8.3 остаток $K_2UMo_2O_{10}$ полностью разлагается с образованием осадка $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики получения урановольфраматов щелочных металлов, образующихся в рядах $M^I_2UW_2O_{10}$ ($M^I - Na, K, Rb$), $M^I_2U_2WO_{10}$ ($M^I - K, Rb, Cs$), $M^I_2U_2W_2O_{13}$ ($M^I - Cs$).

Проведено исследование термических свойств ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов состава $M^I_2UMo_2O_{10}$ ($M^I - Li, Na, K, Rb, Cs$), $M^I_2U_2MoO_{10}$ ($M^I - K, Rb$), $M^I_2UW_2O_{10}$ ($M^I - Na, K, Rb$), $M^I_2U_2WO_{10}$ ($M^I - K, Rb, Cs$), $M^I_2U_2W_2O_{13}$ ($M^I - Cs$). Установлен инконгруэнтный тип и определены температуры плавления большинства соединений. У четырех соединений обнаружены полиморфные переходы и рентгенографически установлена их природа. Показано, что в двух случаях они приводят к изменению параметров элементарной ячейки и изменению сингонии.

2. Методом адиабатической калориметрии получены температурные зависимости теплоемкости ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов в области температур 6–320 К. На основании этих данных с использованием справочных величин рассчитаны абсолютная энтропия и стандартная энтропия образования рассматриваемых соединений.

3. Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования урановольфраматов щелочных металлов при температуре 298.15 К. Показано, что с ростом порядкового номера щелочного металла стабильность рассматриваемых соединений с энергетической точки зрения возрастает.

4. На основании рассчитанных значений стандартных энтальпии и энтропии образования вычислена стандартная функция Гиббса образования 14 соединений состава $M^I_2UMo_2O_{10}$ ($M^I - Li, Na, K, Rb, Cs$), $M^I_2U_2MoO_{10}$ ($M^I - K, Rb$), $M^I_2UW_2O_{10}$ ($M^I - Na, K, Rb$), $M^I_2U_2WO_{10}$ ($M^I - K, Rb, Cs$), $M^I_2U_2W_2O_{13}$ ($M^I - Cs$) при 298.15 К.

5. Проведено термодинамическое моделирование практически важных процессов с участием ураномолибдатов и урановольфраматов щелочных металлов. Установлена последовательность связывания катионов M^I в соединения ряда $M^I_2UMo_2O_{10}$. На примере ураномолибдата калия $K_2UMo_2O_{10}$ рассмотрен процесс растворения соединений состава $M^I_2UM^{VI}_2O_{10}$ в воде и установлены его особенности в зависимости от кислотности среды и от концентрации углекислого газа в системе. Смоделирован процесс синтеза ураномолибдата калия $K_2UMo_2O_{10}$ из водного раствора и указаны количественные условия получения чистой фазы этого соединения.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. **Lelet, M.I.** A calorimetric and thermodynamic investigation of potassium uranyl tungstate $K_2[(UO_2)(W_2O_8)]$ / M.I. Lelet, O.V. Ogurtsova, E.V. Suleimanov, E.V. Alekseev, C.A. Geiger, W. Depmeier // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2013. – Т.57. – С. 430-435.
2. **Лелет, М.И.** Термохимия урановольфраматов щелочных металлов / М.И. Лелет, Е.В. Сулейманов, Е.В. Алексеев, В.В. Веридусова, А.О. Коршунов, Д.Г. Фукина // Вестник ННГУ. – 2013. – Т.6(1). – С. 75-80.
3. Seliverstov, A.N. Polytypism and oxo-tungsten polyhedra polymerization in novel complex uranyl tungstates / A.N. Seliverstov, E.V. Suleimanov, E.V. Chuprunov, N.V. Somov, **M.I. Lelet**, K.B. Rozov, W. Depmeier, S.V. Krivovichev, E.V. Alekseev // Dalton Transactions. – 2012. – Т.41. – С. 8512-8514.
4. Степанов, В.М. Высокотемпературная теплоемкость молибдата уранила состава UO_2MoO_4 / В.М. Степанов, Е.В. Сулейманов, А.Н. Колесников, **М.И. Лелет**, А.В. Маркин, В.В. Веридусова // Вестник ННГУ. – 2011. – Т.6(1). – С. 104-110.
- 5 **Лелет, М.И.** Новое аппаратурное решение в области реакционной калориметрии / М.И. Лелет, В.В. Шарков, И.Ф. Нурғалиев, Е.В. Сулейманов // Вестник ННГУ. – 2011. – Т.3(1). – С. 97-101.
6. **Lelet, M.I.** Heat capacity and thermodynamic properties of alkali metal uranyl tungstates and uranyl molybdates $A^I_2UB^{VI}_2O_{10}$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs; B^{VI} – W, Mo) / M.I. Lelet, E.V. Suleimanov // Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (June 24-28, 2013, Moscow). – Москва. – 2013. – С. 125.
7. **Лелет, М.И.** Термодинамика соединений состава $A^I_2UW_2O_{10}$ (A^I – Na, K, Rb) / М.И. Лелет, Е.В. Сулейманов // Тезисы докладов VII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН Физикохимия–2012, 13-16 ноября. – Москва. – 2012. – С.72.
8. **Лелет, М.И.** Теплоемкость и термодинамические свойства уранилвольфрамата калия состава $K_2UW_2O_{10}$ / М.И. Лелет, О.В. Огурцова // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых "Менделеев-2012", секция «Неорганическая химия». – Санкт-Петербург. – 2012. – С. 244-246.
9. **Лелет, М.И.** Термодинамика соединений состава $A^I_2UMo_2O_{10}$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs) / М.И. Лелет, Е.В. Сулейманов // Тезисы докладов V Российской школы-конференции по радиохимии и ядерным технологиям. – Озёрск. – 2012. – С. 76.

10. **Лелет, М.И.** Термодинамика соединений, образующихся в системах $A^I_2O-UO_3-Mo(W)O_3$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$) / М.И. Лелет, Е.В. Сулейманов // Тезисы VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012», г. Димитровград, 15-19 октября 2012 г. – Димитровград. – С. 55.
11. **Лелет, М.И.** Исследование теплоемкости молибдата уранила состава UO_2MoO_4 в области от 300 до 619К / М.И. Лелет // Тезисы докладов международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012», секция «Радиохимия и радиоэкология». – Москва. – С. 426.
12. **Лелет, М.И.** Реакционный дифференциальный калориметр Calvet 2.0: разработка конструкции, программное обеспечение, применение / М.И. Лелет, Е.В. Сулейманов, В.В. Шарков, И.Ф. Нургалиев, О.С. Яковенко, М.В. Чарыкова // Тезисы докладов XVI Нижегородской сессии молодых ученых - естественные науки. – Нижний Новгород. – 2011. – С. 140.
13. **Лелет, М.И.** Новое аппаратное решение в области реакционной калориметрии / М.И. Лелет, Е.В. Сулейманов, В.В. Шарков, И.Ф. Нургалиев // Тезисы докладов Четырнадцатой конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области. 17-19 мая 2011. – Нижний Новгород. – 2011. – С. 50-51.