

На правах рукописи

Голубев Алексей Владимирович

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УРАНОМОЛИБДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород

2007

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор **Сулейманов Е.В.**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, вед.н.с. **Тананаев И.Г. (ГЕОХИ РАН)**

доктор химических наук, профессор **Зеленцов С.В. (ННГУ)**

Ведущая организация

ГОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет»

Защита состоится «15» марта 2007 г. в 10 часов

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (г. Н.Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23, корп. 2)

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

Автореферат разослан «12» февраля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из задач, стоящих перед исследователями в области неорганической химии является поиск новых материалов с заданными характеристиками, что обуславливает, в частности, актуальность комплексного исследования систем на основе оксидов различных металлов. К числу таковых относятся, в том числе, и системы $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 (- H_2O)$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$). При варьировании качественного и количественного состава ураномолибдатов щелочных металлов, образующихся в указанных системах, наблюдаются различные структурные типы, изменение свойств в широком диапазоне и т.п., что создает неопределимые удобства при поиске закономерностей в ряду состав – строение – свойства неорганических соединений.

Исследование ураномолибдатов щелочных металлов привлекает в последние годы внимание многих ученых, поскольку они не только являются удобными объектами для постановки фундаментальных модельных исследований, но и могут образовываться на различных этапах переработки ядерного сырья и отработанного ядерного топлива, а также являются возможными формами связывания урана техногенного происхождения в биосфере. Однако, большинство вышедших ранее работ по теме заявленного исследования было посвящено получению монокристаллов ураномолибдатов щелочных металлов для последующего рентгеноструктурного исследования, синтез же монофазных поликристаллических продуктов почти не описан. Также отсутствовала информация о термодинамических характеристиках фаз, образующихся в рассматриваемых системах. Хотя, термодинамические величины необходимы для того, чтобы количественно описывать различные процессы с участием ураномолибдатов щелочных металлов, решать материаловедческие и фундаментальные задачи.

С учетом изложенного была сформулирована цель диссертационного исследования.

Цель работы заключалась в изучении фазообразования в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$), разработке методик синтеза ураномолибдатов щелочных металлов в виде монофазных поликристаллических порошков, выявлении закономерностей структурообразования в ряду ураномолибдатов щелочных металлов и определении их термодинамических параметров.

Научная новизна полученных результатов. В результате выполнения диссертационного исследования разработаны методики синтеза известных на сегодняшний день ураномолибдатов щелочных металлов, образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$), в виде монофазных поликристаллических порошков. Проведена систематика и выявлены закономерности структурообразования в ряду ураномолибдатов. Впервые синтезировано два новых ураномолибдата, выращены монокристаллы этих соединений и методом рентгеноструктурного анализа установлена их кристаллическая структура. Впервые экспериментально определены стандартные энтальпии образования полученных ураномолибдатов щелочных металлов и оценены их стандартные функции Гиббса образования. Проведен

анализ влияния состава данных соединений на значение их стандартных энтальпий образования.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Условия получения ураномолибдатов щелочных металлов, образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$), в виде монофазных поликристаллических порошков. Результаты исследования полученных новых фаз с помощью рентгеноструктурного метода анализа.
2. Систематика и закономерности структурообразования в ряду ураномолибдатов щелочных металлов.
3. Результаты определения методом реакционной адиабатической калориметрии стандартных энтальпий образования полученных соединений и оценочные значения их стандартных функций Гиббса образования.
4. Результаты анализа влияния состава изученных соединений на значения их стандартных энтальпий образования.

Практическая значимость выполненной работы. 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 молибдена, образующегося в результате процесса деления ядер, т.е. полученные в работе характеристики ураномолибдатов щелочных металлов могут быть использованы при решении технологических задач ядерно-топливного цикла.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах «Радиохимия», «Журнал неорганической химии», «Труды НГТУ», «Бутлеровские сообщения» и 10 тезисов докладов на конференциях и семинарах различного уровня, 1 статья принята к печати в журнале «Вестник ННГУ», 2 статьи направлены в печать в «Журнал неорганической химии».

Результаты доложены на Четвертой и Пятой Российских конференциях по радиохимии «Радиохимия 2003», г. Озерск и «Радиохимия – 2006», г. Дубна; Седьмой и Восьмой конференциях молодых ученых-химиков, г. Нижний Новгород; IX и X Нижегородских сессиях молодых ученых, г. Дзержинск; Третьей всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики, г. Нижний Новгород; Международной конференции «Химические дни – 2004», г. Красноярск; Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005», г. Москва; XXIV Беловских чтениях, г. Нижний Новгород.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 111 страниц машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, списка цитируемой литературы. Работа содержит 17 таблиц и 82 рисунка.

Благодарности. Автор выражает благодарность проф. Е.В. Сулейманову, проф. Н.Г. Чернорукову, проф. Е.В. Чупрунову, к.ф.-м.н. Е.В. Алексееву, асп. Е.А. Мединой, к.х.н. Г.К. Фукину за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Ряд экспериментов проведен на оборудовании кафедры кристаллографии и экспериментальной физики ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева (г. Н.Новгород), Кристиан-Альбрехт Университета (г. Киль, Германия).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МД-9145.2006.3 и инновационной образовательно-научной программы «Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и математическое обеспечение», реализуемой в ННГУ в рамках Национального проекта «Образование».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Глава I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе проанализированы имеющиеся в литературе сведения об ураномолибдатах щелочных металлов общей формулы $A_pU_qMo_rO_s \cdot nH_2O$ ($s=0.5p+3q+3r$), образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$ (A^I - Li, Na, K, Rb, Cs). Для многих из них установлена кристаллическая структура; некоторые ураномолибдаты исследованы достаточно подробно с помощью ИК-спектроскопического, рентгенофазового и дифференциально-термогравиметрического методов анализа (табл.1).

Таблица 1. Методы исследования, применявшиеся для изучения ураномолибдатов состава $A_pU_qMo_rO_s \cdot nH_2O$ (A^I - Li, Na, K, Rb, Cs; $s=0.5p+3q+3r$)

состав				A^I				
p	q	r	n	Li	Na	K	Rb	Cs
8	8	3	0			РСТА		
6	7	3	0			РФА,ТА*		
2	2	1	0			РСТА		
4	3	2	0		РФА,ТА*	РФА,ТА*		
4	3	3	0					РСТА
2	6	7	2				РСТА	РСТА
2	3	4	0		РФА,ТА*	РФА,ТА*		
2	2	3	0				РСТА	РСТА
8	3	5	0		РФА,ТА*			
2	1	2	0	РСТА	РСТА,ТА,ИК	РСТА,ТА,ИК	РСТА,ТА,ИК	РСТА,ТА,ИК
2	1	2	4		РСТА			
2	1	2	1			РСТА	РСТА	РСТА
6	2	4	0		РСТА	РСТА	РСТА	
2	3	9	0		РФА,ТА*			
6	1	4	0		РСТА	РФА,ТА*	РСТА	РСТА

РСТА – рентгеноструктурный анализ, РФА – рентгенофазовый анализ,

ТА – термический анализ, ИК – инфракрасная спектроскопия

* - фазы, структура которых на сегодняшний день не установлена

Проведенный анализ литературных сведений о рассматриваемом классе неорганических соединений позволил сформулировать следующие задачи данного исследования:

1. Разработка методик получения уранолибдатов щелочных металлов, образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$, в виде монофазных поликристаллических порошков и установление их фазовой индивидуальности; поиск новых соединений, с последующим установлением их кристаллических структур.
2. Систематика и выявление закономерностей структурообразования в ряду уранолибдатов щелочных металлов.
3. Разработка термодинамических схем и экспериментальное определение стандартных энтальпий образования уранолибдатов щелочных металлов, а также расчет их стандартных функций Гиббса образования.
4. Анализ влияния состава уранолибдатов щелочных металлов, на значение их стандартных энтальпий образования.

Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выполнении синтетической части работы были использованы стандартные реактивы, чистотой не ниже ХЧ, а также стандартное химическое оборудование. Фазовую индивидуальность соединений контролировали рентгенометрически (дифрактометр ДРОН-3.0). ИК спектроскопическое исследование выполняли с помощью спектрометра SPEKORD M80. Термический анализ - при помощи дериватографа системы PAULIK-PAULIK-ERDEY. Рентгеноструктурный эксперимент был выполнен на дифрактометре Smart Apex (Bruker). Тепловые эффекты химических реакций определяли с использованием реакционного адиабатического калориметра при $T=298K$. В качестве растворителя использовали водный раствор фтороводородной кислоты (10 моль/л).

Глава III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

III.1. Синтез уранолибдатов щелочных металлов

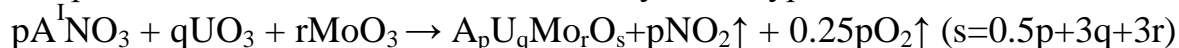
Согласно цели нашего исследования необходимо было разработать методики синтеза уранолибдатов щелочных металлов, чтобы в конечном итоге получить образцы для исследования в виде монофазных поликристаллических порошков. Для этого нами было выбрано два метода – метод высокотемпературной реакции в твердой фазе и метод синтеза в гидротермальных условиях.

Безводные образцы для исследования готовили спеканием навесок $A^I NO_3$, UO_3 , MoO_3 ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$), взятых в стехиометрических соотношениях. Синтез проводили в два этапа. Сначала перетертую шихту помещали в платиновый тигель и прокачивали при температуре $400^\circ C$ в течение суток. Далее образцы диспергировали и прокачивали до полной гомогенизации.

Температура и время отжига соединений указаны в табл. 2. При поиске этих условий синтеза мы руководствовались необходимостью:

- снизить по возможности время и температуру синтеза;
- получить монофазный продукт требуемого состава, не содержащего аморфной примеси и высокой степени кристалличности.

Процесс синтеза можно описать следующим уравнением:



Фазовую индивидуальность получаемых веществ контролировали на каждой стадии синтеза рентгенометрически. Полученные поликристаллические монофазные образцы по своему составу полностью идентичны соединениям, изученным методом РСтА. Об этом свидетельствует практически полное подобие экспериментальных и рассчитанных по данным РСтА рентгенограмм веществ.

При этом было установлено, что фазы состава $A^I_8\text{U}_3\text{Mo}_5\text{O}_{28}$ (A^I – Na, K), принимавшиеся ранее^{1,2} за индивидуальные соединения, на самом деле представляют собой смесь фаз состава $A^I_6\text{U}_2\text{Mo}_4\text{O}_{21}$ (A^I – Na, K) и диуранатов натрия и калия соответственно.

Таблица 2. Температура и время отжига ураномолибдатов, образующихся в системах $A^I_2\text{O} - \text{UO}_3 - \text{MoO}_3$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs)

Состав	Температура отжига, °С	Время отжига, ч	Состав	Температура отжига, °С	Время отжига, ч
$\text{K}_8\text{U}_8\text{Mo}_3\text{O}_{37}$	650	72	$\text{Li}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	550	72
$\text{K}_2\text{U}_2\text{MoO}_{10}$	600	72	$\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	550	72
$\text{Rb}_2\text{U}_2\text{MoO}_{10}^*$	600	72	$\text{K}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	550	72
$\text{Na}_4\text{U}_3\text{Mo}_2\text{O}_{17}$	550	72	$\text{Rb}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	550	72
$\text{K}_4\text{U}_3\text{Mo}_2\text{O}_{17}$	550	72	$\text{Cs}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$	550	72
$\text{Cs}_4\text{U}_3\text{Mo}_3\text{O}_{20}$	450	168	$\text{Na}_6\text{U}_2\text{Mo}_4\text{O}_{21}$	500	168
$\text{Cs}_2\text{UMoO}_7^*$	850	168	$\text{K}_6\text{U}_2\text{Mo}_4\text{O}_{21}$	500	168
$\text{Na}_2\text{U}_3\text{Mo}_4\text{O}_{22}$	700	72	$\text{Rb}_6\text{U}_2\text{Mo}_4\text{O}_{21}$	500	168
$\text{K}_2\text{U}_3\text{Mo}_4\text{O}_{22}$	700	72	$\text{Na}_6\text{UMo}_4\text{O}_{18}$	450	168
$\text{Rb}_2\text{U}_2\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	700	72	$\text{K}_6\text{UMo}_4\text{O}_{18}$	450	168
$\alpha\text{-Cs}_2\text{U}_2\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	550	72	$\text{Rb}_6\text{UMo}_4\text{O}_{18}$	450	168
$\beta\text{-Cs}_2\text{U}_2\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	750	72	$\text{Cs}_6\text{UMo}_4\text{O}_{18}$	450	168

* - фазы, полученные нами впервые

При исследовании фазообразования в системах $A^I_2\text{O} - \text{UO}_3 - \text{MoO}_3$ (A^I – Rb, Cs) нами были синтезированы два новых соединения $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{MoO}_{10}$ и Cs_2UMoO_7 . Условия синтеза порошков данных соединений приведены в табл. 2. Также были выращены монокристаллы этих соединений. Для этого перетертые порошки нитрата соответствующего щелочного металла $A^I\text{NO}_3$, оксида урана UO_3 и оксида молибдена MoO_3 , взятые в мольном соотношении 2:2:1, прокаливали в платиновом тигле при 600°C, а затем нагревали до 1000°C и в

¹ Dion, C., Noel, A., Laureyns, J. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1977, №11-12. P. 1115-1120.

² Dion, C., Noel, A. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1985, №5. P. 735-741.

течение суток охлаждали до комнатной температуры. При этом в массе расплава образовывались монокристаллы указанных соединений. Результаты рентгеноструктурного эксперимента и структура данных веществ описаны ниже.

ИК-спектроскопическое и термогравиметрическое исследования показали отсутствие в образцах, приведенных в табл.2, кристаллизационной и сорбированной воды, кроме образца ураномолибдата состава $\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}$, который при атмосферной влажности переходит в кристаллогидрат состава $\text{Na}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Синтез ураномолибдатов состава $\text{A}^{\text{I}}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A^{I} - K, Rb) и $\text{A}^{\text{I}}_2\text{U}_6\text{Mo}_7\text{O}_{40}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A^{I} - Rb, Cs) проводили гидротермальным методом по известным ранее методикам¹⁻⁴.

Рентгенограммы полученных образцов $\text{A}^{\text{I}}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A^{I} - K, Rb) полностью аналогичны рентгенограммам соответствующих моногидратов $\text{A}^{\text{I}}_2\text{UMo}_2\text{O}_{10}\cdot \text{H}_2\text{O}$, приведенным в литературе^{1,2}. Это свидетельствует о том, что две из трёх молекул воды в структурах тригидратов имеют цеолитоподобный характер.

Рентгенограммы полученных образцов $\text{A}^{\text{I}}_2\text{U}_6\text{Mo}_7\text{O}_{40}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A^{I} - Rb, Cs) соответствуют рассчитанным по литературным данным^{3,4}.

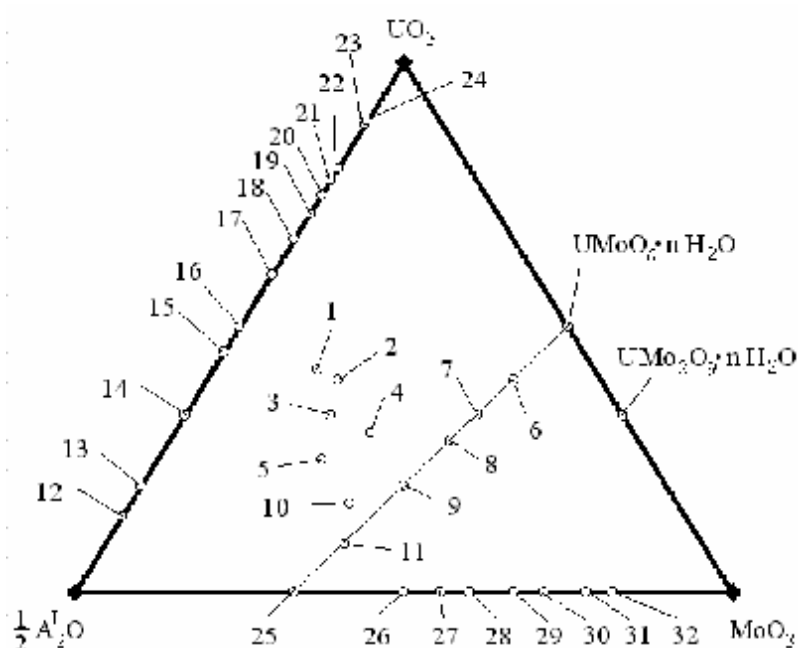
Таким образом, нами были получены ураномолибдаты щелочных металлов, составы которых приведены на фазовой диаграмме систем $\text{A}^{\text{I}}_2\text{O} - \text{UO}_3 - \text{MoO}_3 (-\text{H}_2\text{O})$, где A^{I} - Li, Na, K, Rb, Cs (рис.1.). Из рис.1 видно, что полученные нами соединения можно разделить по составу на две группы. Одна из них лежит вдоль диагонали, соединяющей молибдат соответствующего щелочного металла и молибдат уранила, вторая группа графически менее выражена. Особенности этих групп рассмотрены ниже при систематике соединений и анализе закономерностей их структурообразования.

¹ - Krivovichev, S.V., Finch, R.J., Burns, P.C. // The Canadian Mineralogist. 2002, V.40. P. 193-200.

² - Хрусталеv, В.Н., Андреев, Г.Б., Антипин, М.Ю., Федосеев, А.М., Буданцева, Н.А., Широкова, И.Б. // Журнал неорганической химии. 2000, Т.45. №12. С.1996-1998.

³ - Krivovichev, S.V., Burns, P.C. // Journal of Solid State Chemistry. 2002, №168. P. 245-258.

⁴ - Krivovichev, S.V., Burns, P.C. // The Canadian Mineralogist. 2001, V.39. P.207-214.



1. $K_8U_8Mo_3O_{37}$
2. $A^I_2U_2MoO_{10}$ (A^I -K, Rb)
3. $A^I_4U_3Mo_2O_{17}$ (A^I -Na, K)
4. $Cs_4U_3Mo_3O_{20}$
5. Cs_2UMoO_7

6. $A^I_2U_6Mo_7O_{40} \cdot 2H_2O$ (A^I -Rb, Cs)
7. $A^I_2U_3Mo_4O_{22}$ (A^I -Na, K)
8. $A^I_2U_2Mo_3O_{16}$ (A^I -Rb, Cs)
9. $A^I_2UMo_2O_{10} \cdot nH_2O$ (Li, Na, K, Rb, Cs)
10. $A^I_6U_2Mo_4O_{21}$ (A^I -Na, K, Rb)
11. $A^I_6UMo_4O_{18}$ (A^I -Na, K, Rb, Cs)
12. Li_6UO_6
13. $A^I_4UO_5$ (A^I -Na, K, Rb, Cs)
14. $A^I_2UO_4$ (A^I -Li, Na, K, Rb, Cs)
15. $A^I_2U_2O_7$ (A^I -Na, K, Rb, Cs)
16. $Na_6U_7O_{24}$
17. $A^I_2U_3O_{10}$ (A^I -Li, K)
18. $A^I_2U_4O_{13}$ (A^I -K, Rb)
19. $Cs_2U_5O_{16}$
20. $A^I_2U_6O_{19}$ (A^I -Li, K, Rb, Cs)
21. $A^I_2U_7O_{22}$ (A^I -K, Rb)
22. $K_2U_8O_{25}$
23. $Cs_2U_{15}O_{46}$
24. $Cs_2U_{16}O_{49}$
25. $A^I_2MoO_4$ (A^I -Li, Na, K, Rb, Cs)
26. $A^I_2Mo_2O_7$ (A^I -Li, Na, K, Rb, Cs)
27. $Li_4Mo_5O_{17}$
28. $A^I_2Mo_3O_{10}$ (A^I -K, Rb, Cs)
29. $A^I_2Mo_4O_{13}$ (A^I -Li, Na, K, Rb, Cs)
30. $A^I_2Mo_5O_{16}$ (A^I -Rb, Cs)
31. $Cs_2Mo_7O_{22}$
32. $A^I_2Mo_9O_{28}$ (A^I -Rb, Cs)

Рисунок 1. Фазообразование в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 (-H_2O)$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$)

III.2. Состав и строение ураномолибдатов щелочных металлов

III.2.1. Рентгеноструктурное исследование новых представителей ряда ураномолибдатов щелочных металлов¹

Для выяснения строения двух впервые синтезированных нами соединений были получены их монокристаллы и выполнен рентгеноструктурный анализ. Кристаллографические характеристики обеих фаз приведены в таблице 3.

Общий вид установленной кристаллической структуры $Rb_2U_2MoO_{10}$ показан на рис.2. Она построена из бесконечных отрицательно заряженных слоев состава $[U_2MoO_{10}]_{2\infty}^{\delta-}$, между которыми локализованы катионы рубидия, распределенные по трем кристаллографическим позициям. Атомы урана имеют сильно искаженную кислородную пентагонально-бипирамидальную координацию. Молибден имеет тетраэдрическую кислородную координацию.

¹ Исследование проведено совместно с Е.В. Алексеевым (ННГУ), С.В. Кривовичевым (СПбГУ), W. Depmeier (Университет г. Киля, Германия).

Таблица 3. Параметры рентгеноструктурного эксперимента и некоторые кристаллографические характеристики соединений $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{MoO}_{10}$ и Cs_2UMoO_7

Формула	$\text{Rb}_2\text{U}_2\text{MoO}_{10}$	Cs_2UMoO_7
T, К	293(2)	293(2)
Пр. гр.	$P2_1/c$ (мон. синг.)	$Pca2_1$ (орторомб. синг.)
a, Å	8.542(1)	12.018(2)
b, Å	15.360(2)	12.438(2)
c, Å	8.436(1)	17.917(3)
β°	104.279(3)	
Объем ячейки V, Å ³	1072.7(3)	2678.2(7)
Число формульных единиц, Z	4	12
Плотность, D_x г/см ³	5.591	5.296
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	40.319	275.5
F(000)	1520	3600
Излучение	MoK_α	MoK_α
Размеры кристалла, мм	0.29×0.07×0.003	0.14×0.04×0.04
Тип сканирования	ϕ - ω	ϕ - ω
Рефлексов всего / независимых	7886/ 2896	12226/4594
Количество рефлексов $>4\sigma F$	1817	1884
Программа структурных расчетов	SHELX-97	SHELX-97
S по F ²	1.038	0.705
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.064, wR_2 = 0.1496$	$R_1 = 0.0284, wR_2 = 0.0544$

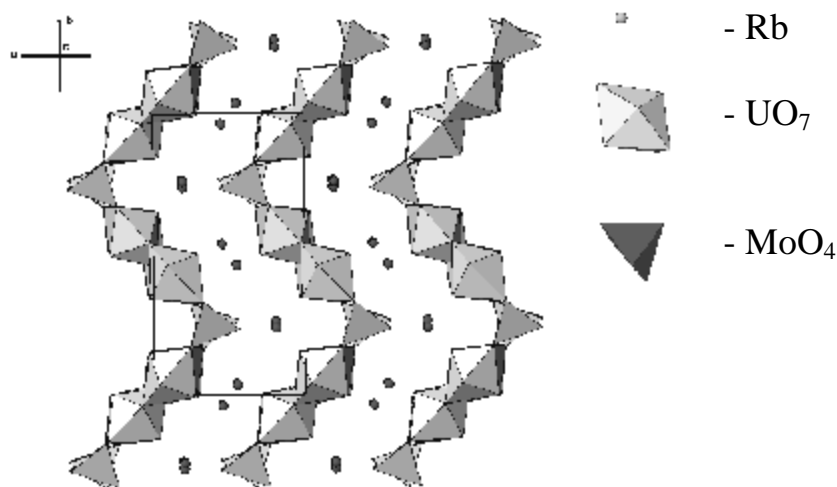


Рисунок 2. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{MoO}_{10}$ (здесь и далее UO_x – светлые полиэдры, MoO_4 – темные тетраэдры, A^+ - темные кружки)

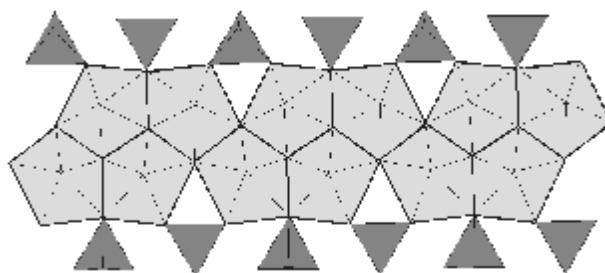


Рисунок 3. Фрагмент слоя $[\text{U}_2\text{MoO}_{10}]_{2\infty}^{\delta-}$ в структуре $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{MoO}_{10}$ (проекция на плоскость [110])

Кристаллическая структура Cs_2UMoO_7 построена из бесконечных в одном измерении цепочек (рис. 4), состав которых можно выразить формулой $[UMoO_7]_{\infty}^{\delta-}$. Эти цепи имеют необычное строение, обнаруженное впервые (рис. 5) в ряду ураномолибдатов щелочных металлов. Координационным многогранником атома урана в структуре Cs_2UMoO_7 является тетрагональная бипирамида (искаженный октаэдр), атом молибдена окружен четырьмя атомами кислорода и образующих искаженный тетраэдр. Атомы цезия распределены между образованными цепочками (квази-слоями).

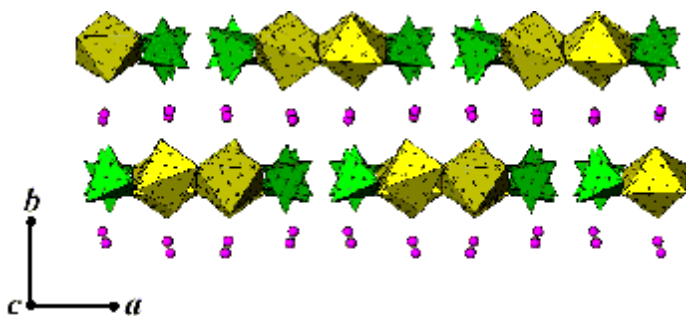


Рисунок 4. Фрагмент кристаллической структуры Cs_2UMoO_7

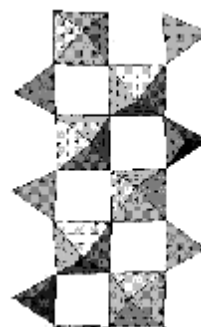


Рисунок 5. Фрагмент цепи $[UMoO_7]_{\infty}^{\delta-}$ в структуре Cs_2UMoO_7 (проекция на плоскость [010])

III.2.2. Особенности строения ураномолибдатов щелочных металлов

При систематизации сведений о составе ураномолибдатов щелочных металлов нами был обнаружен факт, отраженный в табл.4 и на соответствующей гистограмме. Там показано, что если количество атомов урана в формульных единицах привести к шести, то, в большинстве случаев, стехиометрические коэффициенты при атомах щелочного металла и молибдена останутся целочисленными.

Таблица 4. Составы ураномолибдатов щелочных металлов $A^I_pU_qMo_rO_s \cdot nH_2O$ (A^I - Li, Na, K, Rb, Cs; $s=0.5p+3q+3r$)

№	Соединение	Соотношение $A^I:U:Mo$					
		целочисленное			приведенное к 6		
		A^I	U	Mo	A^I	U	Mo
1	$K_8U_8Mo_3O_{37}$	8	8	3	6	6	2.25
2	$A^I_2U_2MoO_{10}$ (A^I -K, Rb)	2	2	1	6	6	3
3	$A^I_4U_3Mo_2O_{17}$ (A^I -Na, K)	4	3	2	8	6	4
4	$Cs_4U_3Mo_3O_{20}$	4	3	3	8	6	6
5	Cs_2UMoO_7	2	1	1	12	6	6
6	$A^I_2U_6Mo_7O_{40} \cdot 2H_2O$ (A^I -Rb, Cs)	2	6	7	2	6	7
7	$A^I_2U_3Mo_4O_{22}$ (A^I - Na, K)	2	3	4	4	6	8
8	$A^I_2U_2Mo_3O_{16}$ (A^I - Rb, Cs)	2	2	3	6	6	9
9	$A^I_2UMo_2O_{10} \cdot nH_2O$ (Li, Na, K, Rb, Cs)	2	1	2	12	6	12
10	$A^I_6U_2Mo_4O_{21}$ (A^I - Na, K, Rb)	6	2	4	18	6	12
11	$A^I_6UMo_4O_{18}$ (A^I - Na, K, Rb, Cs)	6	1	4	36	6	24

Этому замечанию не соответствует только одно соединение - $K_8U_8Mo_3O_{37}$. Оно обладает и рядом других особенностей. Во-первых, в нем, в отличие от остальных ураномолибдатов щелочных металлов, имеет место частичное заселение кристаллографической позиции в структуре одним из трех сортов атомов молибдена. Во-вторых, в нем молибден находится в нетипичной для него координации в виде квадратной пирамиды. Эти особенности обуславливают неустойчивость данной структуры, что, в частности, приводит к распаду соединения при нагреве на следующий по табл.4 ураномолибдат и диуранат калия.

Таким образом, вряд ли наблюдаемый факт целочисленной нормировки - случайное совпадение. На наш взгляд, это связано с тем, что в урановой подрешетке реализуется симметрия, связанная с осью шестого порядка, т.е. аналог гексагональной упаковки. Эту гипотезу можно проиллюстрировать на примере структуры $K_2UMo_2O_{10}$, которая была установлена ранее¹. В частности, на рис. 6 показано полное строение анионного слоя данного ураномолибдата и расположение атомов урана в нем, упаковка которых близка к гексагональной.

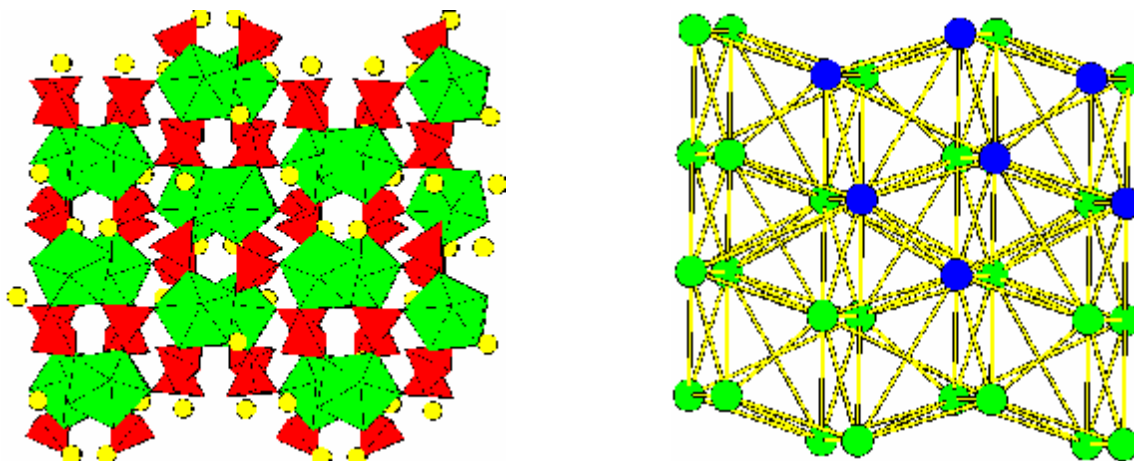


Рисунок 6.Общий вид кристаллической структуры $K_2UMo_2O_{10}$ и расположение атомов урана в ней

Второе, что видно из табл.4 и построенной на основании этих данных гистограммы (рис. 7) - это разделение соединений на те же две группы, о которых говорилось выше. Если расставить соединения в порядке уменьшения соотношения U/Mo , то в ряду коэффициентов при атомах щелочных металлов будет разрыв. Он приходится на соединение, в котором количество урана и молибдена равно. Вероятно, при формировании структур соединений этих групп доминируют различные факторы. В пользу этого свидетельствует и показанная на рис. 8 корреляционная зависимость между содержанием щелочного металла и молибдена (использованы стехиометрические коэффициенты, приведенные по урану к 6).

¹ - Садиков, Г.Г., Красовская, Т.Н., Поляков, Ю.А., Николаев, В.П. // Неорганические материалы. 1988, Т.24. №1. С. 109 – 115.

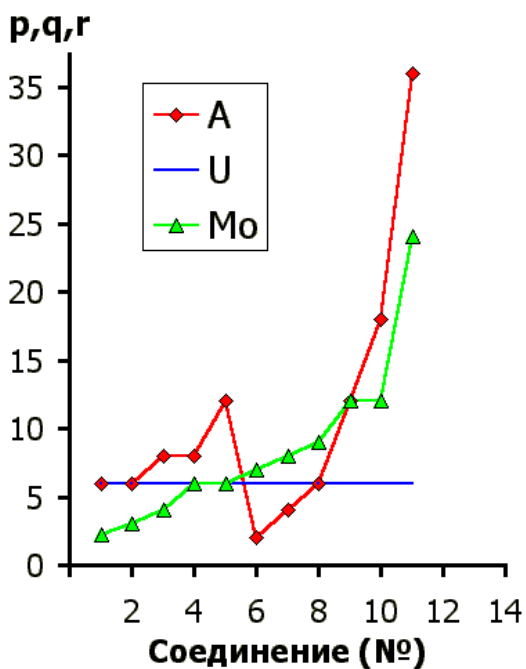


Рисунок 7. Содержание щелочного металла, урана и молибдена в соединениях $A_pU_qMo_rO_s \cdot nH_2O$ (№ соединения см. в табл. 4)

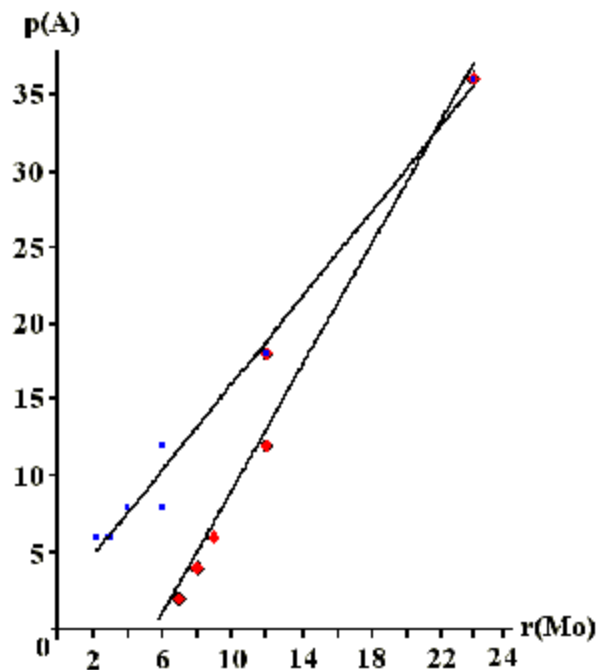


Рисунок 8. Соотношение количества атомов щелочного металла и молибдена в соединениях $A_pU_qMo_rO_s \cdot nH_2O$ ($q=6$)

Проведенная в диссертации систематика сведений о строении ураномолибдатов щелочных металлов показала, что они представляют все основные типы компоновки кристаллических структур кислородных неорганических соединений. А именно, кислородные координационные многогранники урана и молибдена могут быть сшиты в структуру в виде каркаса, слоев, цепей и островов. Полиэдрами урана и молибдена обычно являются пентагональная бипирамида и тетраэдр соответственно. Ионы щелочного металла и молекулы кристаллизационной воды находятся в пространстве между этими полиэдрами.

Анализ особенностей структур ураномолибдатов с учетом систематики их составов позволил выявить интересный факт, который отражен в табл. 5. В ней числами указана размерность структуры в наиболее общей её части, т.е. способе сочленения кислородных координационных многогранников урана и молибдена. Из табл.5 видно, что по мере увеличения количества молибдена в обеих группах соединений происходит снижение степени сшивки структуры в направлении от каркасной до островной.

Это вполне логично, если учесть, что при увеличении количества молибдена в структуру вводится весьма высокозарядный катион с небольшим координационным числом, обычно равным 4. Для сравнения - уран при том же заряде координирует 6 или чаще 7 атомов. Другими словами, координационные возможности атомов молибдена "не успевают" за нарастанием количества атомов кислорода, что требует введения в структуру дополнительных координаторов - атомов щелочного металла. Это, в свою очередь, приводит к

понижению размерности кристаллической структуры уранолибдатов щелочных металлов внутри выделенных групп.

Таблица 5. Структурные типы уранолибдатов щелочных металлов

№	Соединение	A ^I	U	Mo	Li	Na	K	Rb	Cs
1	K ₈ U ₈ Mo ₃ O ₃₇	6	6	2.25			2		
2	A ^I ₂ U ₂ MoO ₁₀ (A ^I -K, Rb)	6	6	3			2	2	
3	A ^I ₄ U ₃ Mo ₂ O ₁₇ (A ^I -Na, K)	8	6	4		X	X		
4	Cs ₄ U ₃ Mo ₃ O ₂₀	8	6	6					2
5	Cs ₂ UMoO ₇	12	6	6					1
6	A ^I ₂ U ₆ Mo ₇ O ₄₀ ·2H ₂ O (A ^I -Rb, Cs)	2	6	7				3	3
7	A ^I ₂ U ₃ Mo ₄ O ₂₂ (A ^I -Na, K)	4	6	8		X	X		
8	A ^I ₂ U ₂ Mo ₃ O ₁₆ (A ^I -Rb, Cs)	6	6	9				3	3 2 (α) (β)
9	A ^I ₂ UMo ₂ O ₁₀ ·nH ₂ O (Li, Na, K, Rb, Cs)	18	6	12	1	2	2	2	2
10	A ^I ₆ U ₂ Mo ₄ O ₂₁ (A ^I -Na, K, Rb)	12	6	12		1	1	1	
11	A ^I ₆ UMo ₄ O ₁₈ (A ^I -Na, K, Rb, Cs)	36	6	24		0	X	0	0

Тип структуры: 0 – нульмерная (островная); 1 – одномерная (цепочечная); 2 – двумерная (слоистая); 3 – трехмерная (каркасная); X – данные отсутствуют.

III.3. Термодинамика уранолибдатов щелочных металлов

III.3.1. Термохимия уранолибдатов щелочных металлов

При постановке термохимического эксперимента мы выбрали в качестве модельного объекта молибдат уранила состава UMoO₆. Ранее его стандартная энтальпия образования была определена рядом исследователей^{1,2}, но их данные не согласовывались между собой. Поэтому в рамках настоящей работы было решено определить его стандартную энтальпию образования заново. Необходимость этого исследования обусловлена еще и тем, что с помощью данной величины, определив её по нескольким независимым термохимическим схемам, можно подтвердить надежность других термохимических данных, используемых нами. Кроме того, молибдат уранила входит в термохимический цикл для определения стандартной энтальпии образования уранолибдата калия состава K₈U₈Mo₃O₃₇.

Для подтверждения того, что полученный нами для исследования образец по своему строению аналогичен молибдату уранила, описанному ранее в литературе, нами был выполнен его рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ. Полученные рентгеноструктурные данные (табл.6) свидетельствуют о том, что синтезированный нами образец по своему строению полностью аналогичен молибдату уранила, описанному ранее³. Об этом говорят и данные

¹ - Dash, S., Jayanthi, K., Singh, Z., Dahale, N. D., Parida, S. C., Iyer, V. S. // J. Alloys and Compounds. 2000, Vol.296. № 1-2. P.166-169

² - Tripathi, S.N., Chattopadhyay, G., Kerkar, A.S. // J.Am.Ceram.Soc. 1985, Vol.68. P.232-236.

³ - Сержкин, В.Н., Ковба, Л.М., Макаревич, Л.Г. // Кристаллография. 1980, Т.25. Вып.4. С.858-860.

порошковой рентгенографии, согласно которым рентгенограмма синтезированного нами образца и рассчитанная на основании литературных и наших рентгеноструктурных данных практически полностью подобны (рис.9).

Таблица 6. Кристаллографические характеристики молибдата уранила $U\text{MoO}_6$

Пространственная группа	$P2_1/c$
Параметры моноклинной элементарной ячейки:	
a, Å	7.1688(8)
b, Å	5.4604(6)
c, Å	13.543(2)
β°	104.526(2)
V, Å ³	512.2(1)

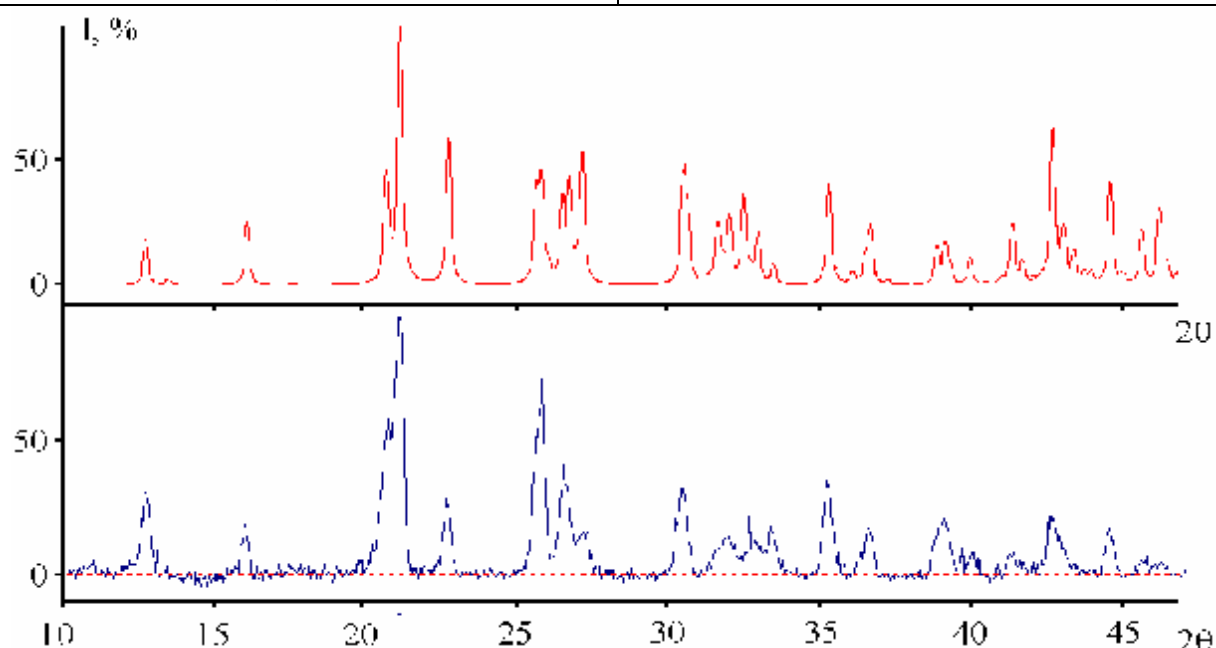
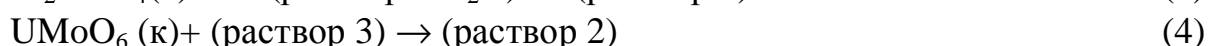
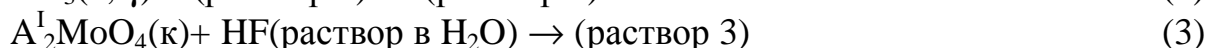
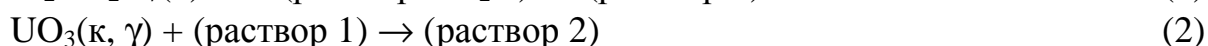
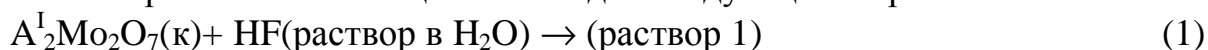


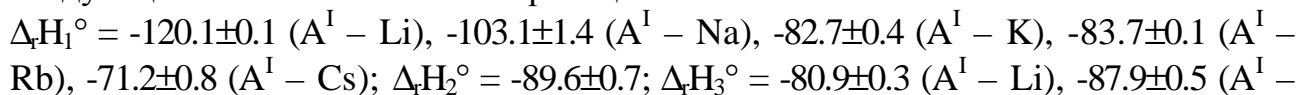
Рисунок 9. Рентгенограммы $U\text{MoO}_6$: рассчитанная по рентгеноструктурным данным (верхний рисунок) и полученная экспериментально (нижний рисунок)

Для расчета стандартной энтальпии образования рассматриваемого соединения определяли стандартные энтальпии взаимодействия ряда веществ с водным раствором фтороводородной кислоты.

Термохимический цикл выглядел следующим образом:

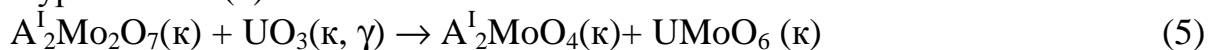


По результатам пяти параллельных опытов в каждой серии были получены следующие значения энтальпий реакций:



Na), -93.0 ± 0.8 ($A^I - K$), -89.8 ± 1.6 ($A^I - Rb$), -68.1 ± 1.3 ($A^I - Cs$); $\Delta_f H^\circ = -110.9 \pm 1.3$ кДж.

Соотношения реагентов были подобраны таким образом, чтобы состав растворов, образующихся в результате реакций (2) и (4) (раствор 2), был идентичным. С учетом этого, алгебраическая сумма уравнений (1)-(4) приводит к уравнению (5).



Отсюда, в соответствии с законом Гесса, можно записать следующее выражение:

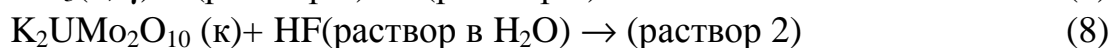
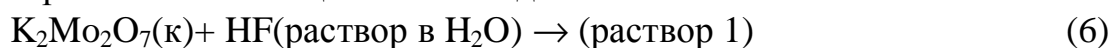
$$\Delta_f H^\circ(298, UMoO_6, k) = \Delta_f H_{55}^\circ(298) + \Delta_f H^\circ(298, A^I_2Mo_2O_7, k) + \Delta_f H^\circ(298, UO_3, k, \gamma) - \Delta_f H^\circ(298, A^I_2MoO_4, ж)$$

По последнему соотношению с использованием экспериментально определенных величин и справочных данных¹ рассчитали энтальпию образования $UMoO_6$ по пяти термохимическим схемам: $\Delta_f H^\circ(298, UMoO_6, k) = -1996 \pm 3$ ($A^I - Li$), -1995 ± 3 ($A^I - Na$), -1986 ± 3 ($A^I - K$), -1996 ± 3 ($A^I - Rb$), -1994 ± 3 ($A^I - Cs$).

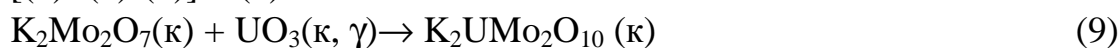
Эти данные хорошо согласуются между собой и с наиболее поздними литературными данными. Усредненное значение стандартной энтальпии образования $UMoO_6$ составило -1993 ± 3 кДж/моль.

Аналогичным образом определяли значения стандартных энтальпий образования полученных нами ураномолибдатов щелочных металлов, составив для каждого из них свою термохимическую схему.

Например, для ураномолибдата калия состава $K_2UMo_2O_{10}$ термохимический цикл имел вид:



$$[(6)+(7)-(8)] = (9).$$



$$\Delta_f H_9^\circ(298) = \Delta_f H_6^\circ(298) + \Delta_f H_7^\circ(298) - \Delta_f H_8^\circ(298)$$

$$\Delta_f H^\circ(298, K_2UMo_2O_{10}, k) = \Delta_f H_9^\circ(298) + \Delta_f H^\circ(298, K_2Mo_2O_7, k) + \Delta_f H^\circ(298, UO_3, k, \gamma).$$

Таким образом, методом реакционной калориметрии были определены стандартные энтальпии образования ураномолибдатов щелочных металлов, образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$), в составах которых нет оснований сомневаться. Полученные значения сведены в табл.7.

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

Таблица 7. Значения стандартных энтальпий ($-\Delta_f H^0$, кДж/моль) образования ураномолибдатов, образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$)

Состав	Li	Na	K	Rb	Cs
$A^I_8U_8Mo_3O_{37}$			15202±37		
$A^I_2U_2MoO_{10}$			4018±5	4009±5	
$A^I_4U_3Mo_2O_{17}$		6612±6	6682±3		
$A^I_4U_3Mo_3O_{20}$					7527±7
$A^I_2UMoO_7$					2760±3
$A^I_2U_6Mo_7O_{40} \cdot 2H_2O$				13981±16	14149±21
$A^I_2U_3Mo_4O_{22}$		7477±7	7347±4		
$A^I_2U_2Mo_3O_{16}$				5559±6	5524±6 (α) 5589±7 (β)
$A^I_6U_2Mo_4O_{21}$		7607±8	7673±2	7728±7	
$A^I_2UMo_2O_{10} \cdot nH_2O$	3449±3, n=0	4671±3, n=4 3500±3, n=0	4437±3, n=3 3529±3, n=0	4398±3, n=3 3533±3, n=0	3530±3, n=0
$A^I_6UMo_4O_{18}$		6522±7	6608±6	6626±4	6596±4

III.3.2. Расчет стандартных функций Гиббса образования ураномолибдатов щелочных металлов

Чтобы при решении практических задач исследователи и технологи имели возможность количественно описать системы с участием ураномолибдатов щелочных металлов нами была проведена оценка их стандартных функций Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ$) с использованием метода В.М. Латимера, который, как показывает практика, дает приемлемые по точности результаты. Это связано с тем, что основной вклад в значение $\Delta_f G^\circ$ соединений даёт энтальпийная составляющая, которая была определена нами экспериментально. Возможность применения метода В.М. Латимера для расчета энтропийной составляющей была проверена нами на примере родственных для ураномолибдатов веществ – уранофосфате калия $KPUO_6 \cdot 3H_2O$ и уранованадате свинца $Pb(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$. Для них с нашим участием ранее были экспериментально определены температурные зависимости изобарной теплоемкости, на основании которых были рассчитаны абсолютная энтропия и энтропия образования, а также значения стандартных энтальпий образования¹. Так, экспериментально определенное значение $\Delta_f G^\circ(298, KPUO_6 \cdot 3H_2O, к) = -3077 \pm 8$ кДж/моль, а рассчитанное с использованием метода В.М. Латимера: -3066 ± 9 кДж/моль, для уранованадата свинца $Pb(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$: -5220 ± 6 кДж/моль и -5221 ± 7 кДж/моль соответственно.

¹ - Сулейманов Е.В. Дисс. ... док. хим. наук. Н.Новгород. 2003. 384 с.

Для расчета абсолютной энтропии ураномолибдатов щелочных металлов по методу В.М. Латимера использовали энтропийные вклады, приходящиеся в кристаллической структуре веществ на ион соответствующего щелочного металла A^+ , Дж/(моль·К): 14.64 (Li^+), 31.38 (Na^+), 38.49 (K^+), 49.79 (Rb^+), 56.90 (Cs^+); молибдат-ион MoO_4^{3-} (85.4 Дж/(моль·К)), кристаллизационную воду H_2O (39.33 Дж/(моль·К))¹ и ион уранила UO_2^{2+} (93.3 Дж/(моль·К))². Их сумма с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов для каждого из ураномолибдатов щелочных металлов, т.е. абсолютная энтропия соединения, а также значения абсолютной энтропии соответствующих простых веществ³ позволили рассчитать стандартные энтропии образования рассматриваемых соединений.

На основании полученных значений $\Delta_f S^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ ураномолибдатов щелочных металлов по соотношению Гиббса-Гельмгольца вычислили их стандартные функции Гиббса образования (табл. 8).

Таблица 8. Значения стандартных функций Гиббса ($-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль) образования ураномолибдатов, образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$)

Состав	Li	Na	K	Rb	Cs
$A^I_8U_8Mo_3O_{37}$			(14364)		
$A^I_2U_2MoO_{10}$			(3749)	(3739)	
$A^I_4U_3Mo_2O_{17}$		(6164)	(6226)		
$A^I_4U_3Mo_3O_{20}$					(6982)
$A^I_2UMoO_7$					(2562)
$A^I_2U_6Mo_7O_{40} \cdot 2H_2O$				(12822)	(13561)
$A^I_2U_3Mo_4O_{22}$		(6899)	(6903)		
$A^I_2U_2Mo_3O_{16}$				(5130)	(5159) (α -мод.) (5094) (β -мод.)
$A^I_6U_2Mo_4O_{21}$		(7025)	(7126)	(7133)	
$A^I_2UMo_2O_{10} \cdot nH_2O$	(6182), n=0	(4169), n=4 (3229), n=0	(3989), n=3 (3254), n=0	(3950), n=3 (3258), n=0	(3267), n=0
$A^I_6UMo_4O_{18}$		(6016)	(6091)	(6108)	(6075)

¹ - Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат. 1971. 239с.

² - Langmuir D. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1978. V.42. P.547- 569.

³ - Термические константы веществ./ Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР. 1965-1981. Вып. I-X.

III.4 Анализ влияния состава ураномолибдатов, образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$) на значение их стандартных энтальпий образования

Для анализа влияния состава рассматриваемых соединений на значение их энтальпий образования вычисляли сумму стандартных энтальпий образования кристаллических оксидов ($\Delta_{\Sigma}H^0$) A^I_2O (-414.8 ± 0.3 ($A^I - Na$), -362.3 ± 4.2 ($A^I - K$), -338.9 ± 8.4 ($A^I - Rb$), -346.0 ± 1.8 ($A^I - Cs$) кДж/моль)¹, $\gamma-UO_3$ (-1223.8 ± 2.1 кДж/моль)¹ и MoO_3 (-745.2 ± 0.5 кДж/моль)¹ при $T=298K$ с учетом стехиометрии для каждого из рассматриваемых ураномолибдатов.

Например, для $Rb_6U_2Mo_4O_{21}$ $\Delta_{\Sigma}H^0 = 3\Delta_fH^0(298, Rb_2O, \kappa) + 2\Delta_fH^0(298, UO_3, \kappa, \gamma) + 4\Delta_fH^0(298, MoO_3, \kappa)$.

Отношение Δ_fH^0 к $\Delta_{\Sigma}H^0$ ураномолибдатов щелочных металлов различного состава может служить мерой выигрыша в энергии при переходе атомов соответствующего щелочного металла, урана и молибдена из их оксидов в сложные оксиды, то есть характеризовать перераспределение электронов атомов металлов между атомами кислорода.

Анализ зависимости $\Delta_fH^0/\Delta_{\Sigma}H^0$ от массовой доли щелочного металла, урана и молибдена в составе соединений показал, что увеличение содержания образующего катионную подрешетку щелочного металла (рис.10) и соответственно снижение доли урана и молибдена, образующих с кислородом анионную подрешетку, приводит к росту указанного выигрыша в энергии. Это вполне согласуется с общими представлениями о большей выраженности основных свойств щелочного металла по сравнению с ураном и молибденом.

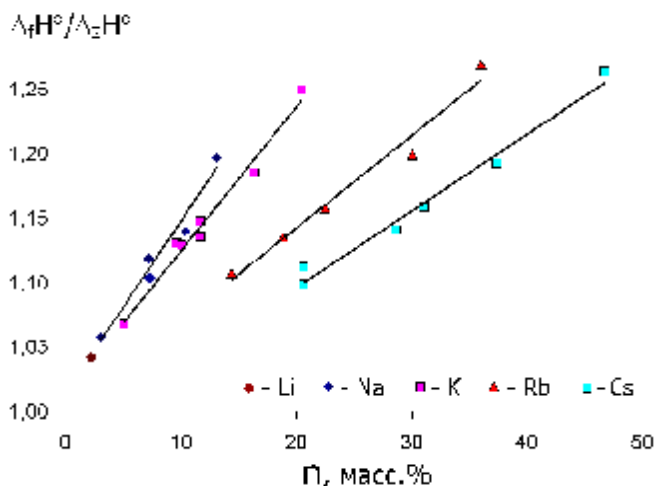


Рисунок 10. Зависимость значений $\Delta_fH^0/\Delta_{\Sigma}H^0$ ураномолибдатов щелочных металлов от массовой доли соответствующего щелочного металла в них

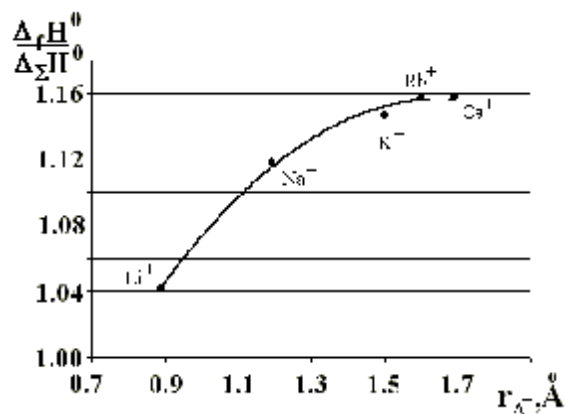


Рисунок 11. Зависимость значений $\Delta_fH^0/\Delta_{\Sigma}H^0$ ураномолибдатов состава $A^I_2UMo_2O_{10}$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$) от радиуса иона соответствующих щелочных металлов

Если же эту зависимость построить от радиуса иона (атомного номера) соответствующих щелочных металлов для, например, ураномолибдатов состава $A^I_2UMo_2O_{10}$ (рис. 11), то она покажет, что стабилизация структур возрастает от

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

производных лития к производным цезия. Это тоже вполне логично ввиду снижения электроотрицательности атомов щелочных металлов в ряду от лития к цезию.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики получения ураномолибдатов щелочных металлов, образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$) в виде монофазных поликристаллических порошков. Впервые синтезированы два новых ураномолибдата - $Rb_2U_2MoO_{10}$ и Cs_2UMoO_7 и установлена их кристаллическая структура.
2. Проведены систематизация и кристаллохимический анализ структур ураномолибдатов, образующихся в системах $A^I_2O - UO_3 - MoO_3 - H_2O$. Показано, что приведение числа атомов урана в формульной единице к шести, практически всегда сохраняет целочисленными коэффициенты при щелочном металле и молибдене. При расстановке ураномолибдатов в порядке уменьшения отношения U/Mo соединения подразделяются на две группы (U/Mo больше и меньше единицы). В каждой из групп при уменьшении отношения U/Mo наблюдается изменение кристаллических структур в следующем порядке: каркасные, слоистые, цепочечные и островные.
3. Разработаны термохимические схемы и экспериментально определены стандартные энтальпии образования полученных ураномолибдатов щелочных металлов и выполнен оценочный расчет их стандартных функций Гиббса образования.
4. Проведен анализ влияния состава ураномолибдатов, образующихся в системе $A^I_2O - UO_3 - MoO_3$ ($A^I - Na, K, Rb, Cs$) на значение их стандартных энтальпий образования. Показано, что увеличение содержания образующего катионную подрешетку щелочного металла и снижение его электроотрицательности приводит к росту выигрыша в энергии, мерой которого может служить отношение стандартных энтальпий образования ураномолибдатов щелочных металлов к сумме стандартных энтальпий образования кристаллических оксидов $A^I_2O, \gamma-UO_3, MoO_3$ (с учетом стехиометрии соответствующего ураномолибдата).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи

1. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Голубев А.В. Синтез, строение и физико-химические свойства соединений $Pb(VUO_6) \cdot nH_2O$ ($V^V - P, As, V$). // Радиохимия. 2004. Т.46. № 5. С.412-417.
2. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Голубев А.В. Физикохимия ураномолибдатов калия, образующихся в системе $K_2O - UO_3 - MoO_3$. // Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. № 9. С. 1408-1411.
3. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Голубев А.В. Термохимия ураномолибдатов щелочных металлов. // Радиохимия. 2006. Т.48. №1. С.14-16.
4. Голубев А.В., Медина Е.А., Сулейманов Е.В. Термохимическое исследование ураномолибдатов натрия. // Труды НГТУ. 2006. Т. 57. С. 92-94.
5. Сулейманов Е.В., Алексеев Е.В., Голубев А.В., Медина Е.А., Кузнецов Р.Г. Кристаллическая структура и термохимия молибдата уранила UO_2MoO_4 . // Бутлеровские сообщения. 2006. Т.8. №1. С.50-53.
6. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Голубев А.В., Медина Е.А. Термохимия ураномолибдатов натрия, образующихся в системе $Na_2O - UO_3 - MoO_3$. // Радиохимия. 2007. Т.49. №1. С.25-27.
7. Сулейманов Е.В., Голубев А.В., Медина Е.А., Алексеев Е.В., Чупрунов Е.В., Кривовичев С.В., Деммайер В., Амбрустер Т. Состав, строение, свойства и систематика ураномолибдатов щелочных металлов. // Вестник ННГУ. 2007. №1 (Принята к печати. Рег.№2007-1-4.4).

Тезисы докладов

8. Сулейманов Е.В., Черноруков Н.Г., Алексеев Е.В., Голубев А.В. Синтез, строение, физико-химические свойства и процессы с участием урана (VI) с оксо-анионами элементов пятой группы. // Тезисы докладов Четвертой Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2003". Озерск. 20-25 октября. 2003. С.40-41.
9. Голубев А.В., Сулейманов Е.В. Термохимия ураномолибдатов калия, образующихся в системе $K_2O - UO_3 - MoO_3$. // Тезисы докладов Международной конференции "Химические дни – 2004". Красноярск. 12-15 декабря. 2004. С.36-39.
10. Голубев А.В., Сулейманов Е.В. Термохимия соединений ряда $A^I_2Mo_2UO_{10}$ ($A^I - K, Rb, Cs$) и кристаллогидрата $Na_2Mo_2UO_{10} \cdot 4H_2O$. // Тезисы докладов IX Нижегородской сессии молодых ученых. Дзержинск. 25-30 апреля. 2004. С.13-14.
11. Голубев А.В., Сулейманов Е.В. Определение стандартных энтальпий образования некоторых уранилмолибдатов щелочных металлов. // Тезисы докладов Седьмой конференция молодых ученых-химиков. Н.Новгород. 12-14 мая. 2004. С.11-12.

12. **Голубев А.В.**, Сулейманов Е.В. Термохимия некоторых представителей уранилсодержащих молибдатов щелочных металлов. // Тезисы докладов Третьей всероссийской молодежной научной конференции по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Нижний Новгород. 24-26 мая. 2004 г. С.49.
13. Алексеев Е.В., Сулейманов Е.В., Чупрунов Е.В, **Голубев А.В.**, Кузнецов Р.Г., Фукин Г.К. Кристаллическая структура нового представителя ряда ураномолибдатов состава $Rb_2U_2MoO_{10}$. // Тезисы докладов XXIV научных чтений им. Н.В. Белова. Н.Новгород. 19 – 20 декабря. 2005. С.52-55.
14. **Голубев А.В.**, Сулейманов Е.В. Физическая химия ураномолибдатов натрия, образующихся в системе $Na_2O - UO_3 - MoO_3$. // Тезисы докладов Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2005". Секция Химия. Москва. 12-15 апреля. 2005. С.154.
15. **Голубев А.В.**, Сулейманов Е.В., Медина Е.А. Термохимическое исследование соединений, образующихся в системе $A^I_2O - UO_3 - MoO_3$ ($A^I - Na, K$). // Тезисы докладов X Нижегородской сессии молодых ученых. Дзержинск. 25-30 апреля. 2005. С.173-175.
16. Медина Е.А., **Голубев А.В.**, Сулейманов Е.В. Термохимическое исследование ураномолибдатов, образующихся в системе $Rb_2O - UO_3 - MoO_3$. // Тезисы докладов Восьмой конференция молодых ученых-химиков. Н.Новгород. 11-13 мая. 2005. С.40.
17. Сулейманов Е.В., Алексеев Е.В., Чупрунов Е.В., **Голубев А.В.**, Медина Е.А., Каманина Т.И. Закономерности структурообразования в ряду соединений урана (VI) с оксоанионами элементов V и VI групп. // Тезисы докладов Пятой Российской конференции по радиохимии "Радиохимия-2006". Дубна. 23-27 октября. 2006. С.58.