

ДАШКИНА ЗОЯ СЕРГЕЕВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА НА ОСНОВЕ УРАНА
И ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2010

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Черноруков Николай Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Кутьин Александр Михайлович
(Институт химии высокочистых веществ РАН)

доктор химических наук
Сергеев Геннадий Михайлович
(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского)

Ведущая организация: Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева
(г. Саранск)

Защита состоится « _____ » _____ 2010 г. в _____ час.

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

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

Автореферат разослан « _____ » _____ 2010 г.

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

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Развитие наукоемких технологий привело к необходимости разработки методик синтеза новых неорганических соединений и создания материалов с различными свойствами на их основе. Среди соединений, для которых существует возможность целенаправленного изменения свойств за счет регулируемого изменения состава, особое место занимает весьма представительное семейство перовскитов. Для них характерно большое многообразие составов в сочетании с важными в практическом отношении свойствами. Среди них известны сегнетоэлектрики, ферромагнетики, сегнетоэластики, полупроводники и сверхпроводники. Кроме того, совместно с голландитами и цирконолитами, перовскиты входят в состав мультифазной керамики Synrock (синтетический камень), которая позволяет эффективно удерживать широкий спектр радионуклидов. Важной задачей современной химии является системное исследование соединений, выявление взаимосвязей в триаде *состав* → *структура* → *свойства*.

В связи с изложенным выше, разработка и оптимизация методик синтеза соединений со структурой перовскита, изучение их структуры и физико-химических свойств представляется весьма актуальной задачей.

Цель работы

Целью диссертационной работы является синтез и физико-химическое исследование соединений со структурой перовскита состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$.

Для достижения этой цели на разных этапах выполнения исследований были поставлены следующие задачи:

1. Разработка и оптимизация методик синтеза перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} - Sr, Ba, Pb; A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb).

2. Изучение кристаллической структуры перовскитов методом полнопрофильного рентгеновского анализа.

3. Исследование термической устойчивости и фазовых переходов в перовскитах методом высокотемпературной рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

4. Проведение кристаллохимической систематики перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} - Sr, Ba, Pb; A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb).

5. Термохимическое исследование перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ методом адиабатической реакционной калориметрии.

Научная новизна работы

1. Разработаны оптимальные методики синтеза 29 соединений со структурой перовскита состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$. Соединения $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} - Ba, A^{II} - Zn, Cd, Pb; M^{II} - Sr, A^{II} - Mg, Ba, Cd; M^{II} - Pb, A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ni, Zn, Cd) получены впервые.

2. Изучена кристаллическая структура перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} - Ba; A^{II} - Zn, Cd, Pb; M^{II} - Sr, A^{II} - Mg, Ba, Cd; Pb - Mg, Ca, Cd). Перовскиты состава $Ba_2A^{II}UO_6$ (A^{II} - Zn, Cd, Pb) кристаллизуются в кубической сингонии (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Перовскиты состава $Sr_2A^{II}UO_6$ (A^{II} - Mg, Cd, Ba) и $Pb_2A^{II}UO_6$ (A^{II} - Mg, Ca, Cd) кристаллизуются в моноклинной сингонии (Пр.гр. - $P2_1/n$).

3. Изучена термическая устойчивость и фазовые переходы, определены коэффициенты теплового расширения и установлено влияние атомов, расположенных в октаэдрических и кубооктаэдрических позициях, на поведение структуры при нагревании.

4. На основании полученных данных о строении и свойствах синтезированных соединений и обобщения сведений, имеющих в литературе, проведена кристаллохимическая систематика соединений со структурой перовскита на основе урана и двухвалентных элементов.

5. Впервые определены стандартные энтальпии образования 25 перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ при $T=298.15K$.

Практическое значение выполненной работы

Работа представляет собой системное исследование перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} - Sr, Ba, Pb; A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb).

Разработаны методики синтеза 12 новых неизвестных ранее соединений урана, восполняющих круг объектов современной неорганической химии. Особое внимание в данной диссертационной работе уделялось изучению кристаллической структуры перовскитов, установлению кристаллохимических границ их существования и выявлению взаимосвязей между их составом, структурой и физико-химическими свойствами. Полученная информация о структуре позволяет прогнозировать температурные интервалы возможных фазовых переходов, сопровождающихся проявлениями различных полезных физико-химических свойств. Термохимические данные могут быть использованы для описания различных химических процессов с участием исследованных соединений.

Приведенный в диссертации экспериментальный материал по рентгенографическим, термическим и термохимическим характеристикам соединений со структурой перовскита на основе урана и двухвалентных элементов может быть включен в соответствующие справочные издания и учебные пособия по неорганической химии, кристаллохимии и химической термодинамике.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Синтез новых соединений со структурой перовскита состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ ($M^{II} - Ba, A^{II} - Zn, Cd, Pb; M^{II} - Sr, A^{II} - Mg, Ba, Cd; Pb - Mg, Ca, Sr, Ni, Zn, Cd$).
2. Изучение кристаллической структуры перовскитов методом Ритвельда, кристаллохимическая систематика перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$.
3. Высокотемпературное исследование перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ методами рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии.
4. Совокупность термохимических данных соединений со структурой перовскита состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ и корреляции с использованием этих данных.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на XVI Международном совещании «Кристаллохимия и рентгенография минералов-2007» (Миасс, 2007 г.), Шестой Российской конференции по радиохимии

“Радиохимия-2009” (Москва, 2009г.), всероссийской конференции «Современные проблемы термодинамики и теплофизики» (Новосибирск, 2009г.), а также на различных региональных конференциях.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в реферируемых академических журналах и одна статья направлена в печать:

Князев, А.В. Синтез, строение, физико-химические свойства и кристаллохимическая систематика соединений состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} – Pb, Ba, Sr; A^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)/ А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, З.С. Дашкина, Е.Н. Буланов, И.В. Ладенков // Журнал неорганической химии. – 2010. – В печати.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 130 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, приложения, списка цитируемой литературы, включающего 101 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 38 рисунков и 24 таблицы в основном тексте, а также 6 рисунков и 1 таблица в приложении.

Основное содержание работы

Глава I. Семейство перовскитов. Состав, строение, свойства

В главе I представлены имеющиеся литературные сведения о возможных составах, строении и физико-химических свойствах соединений со структурой минерала перовскита. Приведена подробная классификация данных соединений, согласно которой выделяют пять основных типов перовскитов: 1) стехиометрические, 2) с вакансиями по катионам, 3) с анионными вакансиями, 4) слоистые, 5) антиперовскитные структуры.

В обзоре литературы особое внимание уделяется проведенным ранее исследованиям в области синтеза, изучения строения и определения физико-химических свойств соединений со структурой перовскита на основе урана и двухвалентных элементов. Необходимо отметить, что опубликованная информация носит ограниченный и фрагментарный характер, а отсутствие

системного подхода не дает объективного представления о многообразии составов и свойствах соединений состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$.

В связи с вышеизложенным в настоящей диссертационной работе поставлены задачи синтеза и изучения кристаллической структуры перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$, проведения кристаллохимической систематики и определения их физико-химических характеристик с использованием методов рентгенографии и калориметрии.

Глава II. Экспериментальное исследование перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} - Sr, Ba, Pb; A^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), описание аппаратуры и используемых реактивов

В главе II представлено описание используемых реактивов и методов исследования полученных соединений.

Элементный состав полученных соединений контролировали методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра EDX-900HS (от $_{11}Na$ до $_{92}U$) фирмы Shimadzu с высокоточным детектором без жидкого азота. Для определения количественного состава элементов в образцах использовали модель фундаментальных параметров.

Съемку рентгенограмм для фазового анализа и уточнения кристаллических структур по порошковым данным при комнатной температуре проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (CuK_{α} -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0.02° , в интервале 2θ $10-120^{\circ}$. Уточнение структур проводили методом Ритвельда с использованием программы RIETAN-97. Для описания профиля пиков применяли модифицированную функцию псевдо-Войта. Исходное положение атомов для уточнения структурных и кристаллографических параметров задавали на основании известных литературных данных по аналогам. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления определяемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R-факторов.

Высокотемпературная рентгенография использовалась нами с целью изучения влияния температуры на кристаллическую структуру перовскитов и определения коэффициентов теплового расширения. Высокотемпературные рентгеновские исследования в интервале 298 – 1073К проводили на том же дифрактометре с использованием приставки HA-1001 фирмы Shimadzu. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных JCPDS PDF-2.

Термические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Labsys фирмы Setaram при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере аргона с использованием платиновых тиглей.

Экспериментальный термохимический материал получали с использованием реакционного адиабатического калориметра конструкции С.М.Скуратова. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов не превышала 1-2%.

Глава III. Синтез, строение и физико-химические свойства соединений со структурой перовскита состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} - Sr, Ba, Pb; A^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)

Соединения с общей формулой $M^{II}_2A^{II}UO_6$ получали по реакции в твердой фазе между оксидом урана (VI), оксидом $A^{II}O$ и оксидом или нитратом элемента M^{II} в интервале температур 1073÷1553К с использованием двух различных методик (табл. III.1). Согласно первой методике, применяемой для соединений, содержащих атомы A^{II} – Mn, Fe, Co, способные переходить в более высокие степени окисления, синтез осуществляли в вакуумированных кварцевых ампулах. Вторую методику использовали для соединений, содержащих в своем составе атомы в устойчивых степенях окисления. Синтез проводили на воздухе. При этом конечная температура прокаливании варьировалась для соединений с различными M^{II} и A^{II} . Для соединений с щелочноземельными элементами в октаэдрической позиции конечная температура синтеза находится в интервале 1323÷1553К. Высокие температуры синтеза соединений состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ обусловлены необходимостью исключить образование устойчивых бинарных оксидов, как правило, уранатов щелочноземельных элементов, что является

мешающим фактором образования тройного оксидного соединения со структурой минерала перовскита. Остальные соединения получали в температурном интервале 1073÷1373К в зависимости от их термической стабильности.

Таблица 1. Температуры синтезов перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$

$M^{II} \backslash A^{II}$	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Ba	1553K			1173K			1123K					
Pb	1323K	-	-	-	-	-	1273K	-	1273K	1123K	1073K	-
Sr	1423K	-	-	-	1173K	-	1373K	-	1373K	1123K	-	-

Таким образом, синтезировано 29 соединений, 12 из которых получены и исследованы впервые. По данным рентгенофлуоресцентного анализа полученные фазы перовскитов имеют формульный состав $M^{II}_2A^{II}UO_6$, где в качестве M^{II} представлены атомы стронция, бария и свинца, A^{II} –элементы со степенью окисления +2.

Структура соединений является определяющей при изучении их физико-химических характеристик. Поэтому методом полнопрофильного рентгеновского анализа нами установлена кристаллическая структура 9 впервые синтезированных перовскитов.

В диссертационной работе рассмотрены три кубических перовскита состава $Ba_2A^{II}UO_6$ (A^{II} – Zn,Cd,Pb). Их структуры уточняли в пр.гр. $Fm\bar{3}m$ методом полнопрофильного рентгеновского анализа. В качестве исходных моделей использовали координаты атомов в структурах Ba_2MnUO_6 , Ba_2NiUO_6 , Ba_2CoUO_6 . Выбор данных моделей обусловлен подобием их рентгенограмм и рентгенограмм изучаемых нами перовскитов. Условия съемки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 2. Установлено, что кристаллические структуры данных соединений построены из связанных вершинами октаэдров, образованных упорядоченно расположенными атомами урана(VI) и атомами Zn, Cd, Pb, и атомами бария, расположенными в кубооктаэдрических позициях между октаэдрами (рис.1). Согласно полученным

структурным данным октаэдрические позиции в шахматном порядке заселены атомами А^{II} и урана.

Таблица 2. Условия съемки и результаты уточнения кристаллических структур Ba₂ZnUO₆, Ba₂CdUO₆ и Ba₂PbUO₆

	Ba ₂ ZnUO ₆	Ba ₂ CdUO ₆	Ba ₂ PbUO ₆
Пр. гр.	Fm $\bar{3}$ m		
Z	4		
Интервал углов 2 θ , град	10-120		
a, Å	8.3980(2)	8.6214(3)	8.8380(4)
V, Å ³	592.27(2)	640.82(4)	690.33(6)
Число отражений	48	58	55
Число уточняемых параметров:			
структурные	3	4	3
другие	20	20	20
Факторы достоверности R _{wp} ; R _p	10.72; 7.30	8.99; 6.65	10.96; 7.14
$R_{wp} = \{(\sum w_i [y_{i\text{эксп}} - y_{i\text{расч}}]^2 / (\sum w_i [y_{i\text{эксп}}]^2))^{1/2}$; $R_p = (\sum y_{i\text{эксп}} - y_{i\text{расч}}) / (\sum y_{i\text{эксп}})$.			

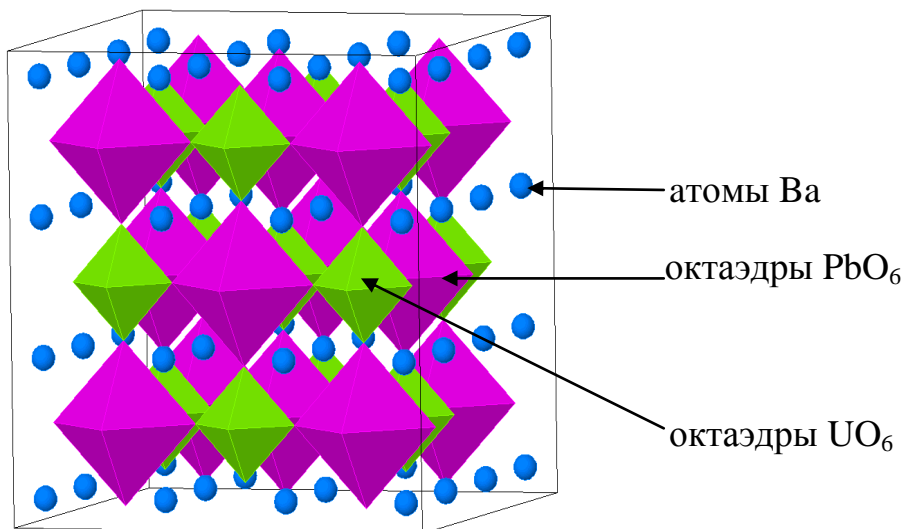


Рис.1. Фрагмент структуры Ba₂PbUO₆

На рис.2. показаны экспериментальные, вычисленные, штрих- и разностные дифрактограммы соединения Ba₂PbUO₆. Как видно из представленных данных, наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и вычисленных дифрактограмм. Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры приведены в таблице 3.

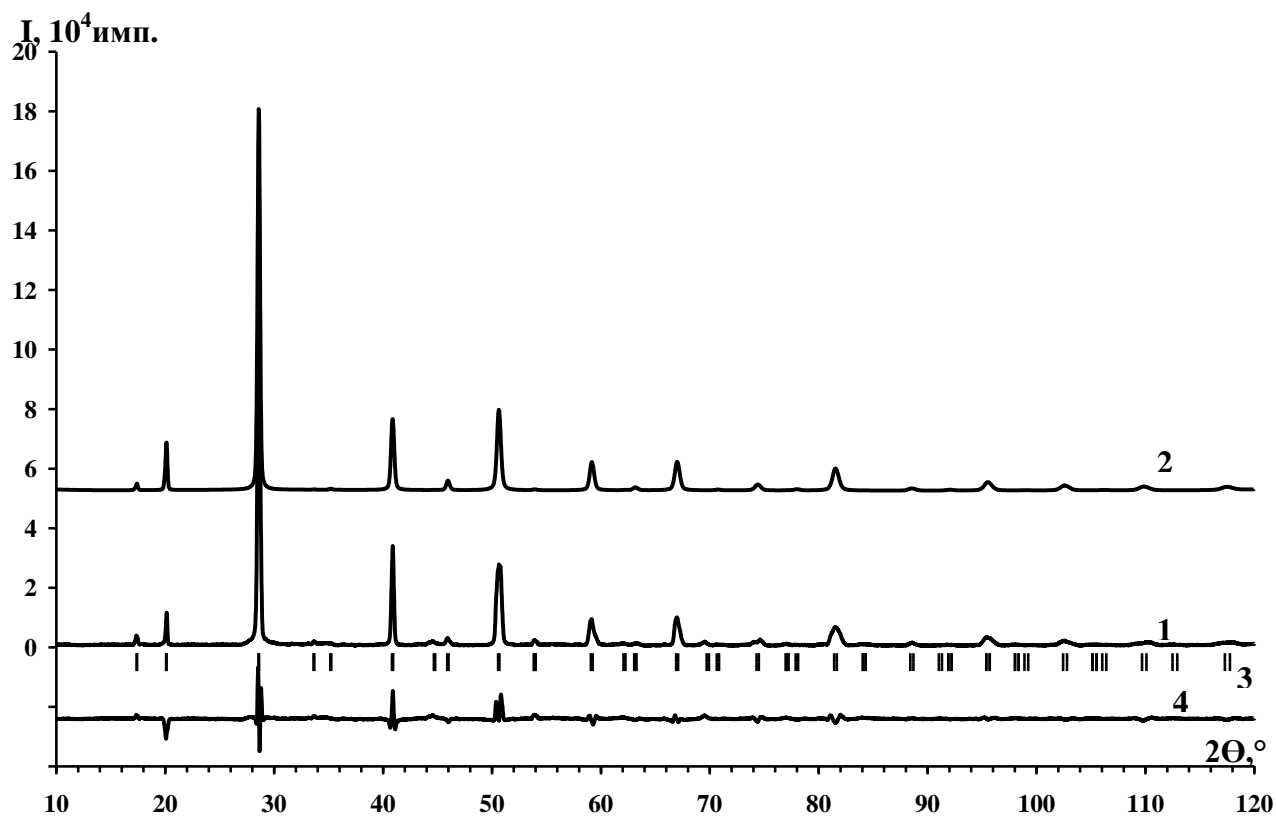


Рис 2. Экспериментальная (1), вычисленная (2) и разностная (4) дифрактограммы Ba_2PbUO_6 . Отмечены положения брэгговских рефлексов(3)

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов

Атом	Позиция	x	y	z	$B, \text{\AA}^2$
Ba_2ZnUO_6					
Ba	8c	0.25	0.25	0.25	0.22(3)
Zn	4b	0.5	0.5	0.5	0.22(3)
U	4a	0	0	0	0.22(3)
O	24e	0.2527(11)	0	0	0.22(3)
Ba_2CdUO_6					
Ba	8c	0.25	0.25	0.25	0.70(4)
Cd	4a	0.5	0.5	0.5	0.16(4)
U	4a	0	0	0	0.16(4)
O	24e	0.2402(10)	0	0	0.16(4)
Ba_2PbUO_6					
Ba	8c	0.25	0.25	0.25	1.50(5)
Pb	4a	0.5	0.5	0.5	1.50(5)
U	4a	0	0	0	1.50(5)
O	24e	0.2060(18)	0	0	1.50(5)

Используя полученные нами и известные ранее наиболее надежные структурные данные соединений ряда $\text{Ba}_2\text{A}^{\text{II}}\text{UO}_6$, проведен анализ межатомных расстояний $\text{A}^{\text{II}} - \text{O}$ и $\text{Ba} - \text{O}$ в зависимости от ионного радиуса атома A^{II} для элементов со степенью окисления +2. Наиболее значительное увеличение межатомных расстояний наблюдается в октаэдрах $\text{A}^{\text{II}}\text{O}_6$ (рис. 3) при увеличении размера атома A^{II} . Незначительное увеличение межатомных расстояний $\text{Ba} - \text{O}$

обусловлено только увеличением размера элементарной ячейки за счет роста ионного радиуса атома A^{II} (рис. 4). Нами установлено, что изменение межатомных расстояний в перовскитах состава $Ba_2A^{II}UO_6$ описываются линейными уравнениями с высокими значениями коэффициентов корреляции (уравнения 1-2). Межатомное расстояние $A^{II} - O$ складывается из радиусов атома A^{II} и кислорода, что соответствует прогнозируемой $d(A^{II} - O)$ в перовските. Среднее межатомное расстояние в октаэдре $U - O$ изменяется в интервале $2.072 \div 2.122 \text{ \AA}$.

$$d(A^{II} - O) = 0.95 \cdot r_{II}(A^{II}) + r_{II}(O) \quad R^2=0.93(1);$$

$$d(Ba - O) = 0.43 \cdot r_{II}(A^{II}) + 2.65 \quad R^2=0.99(2).$$

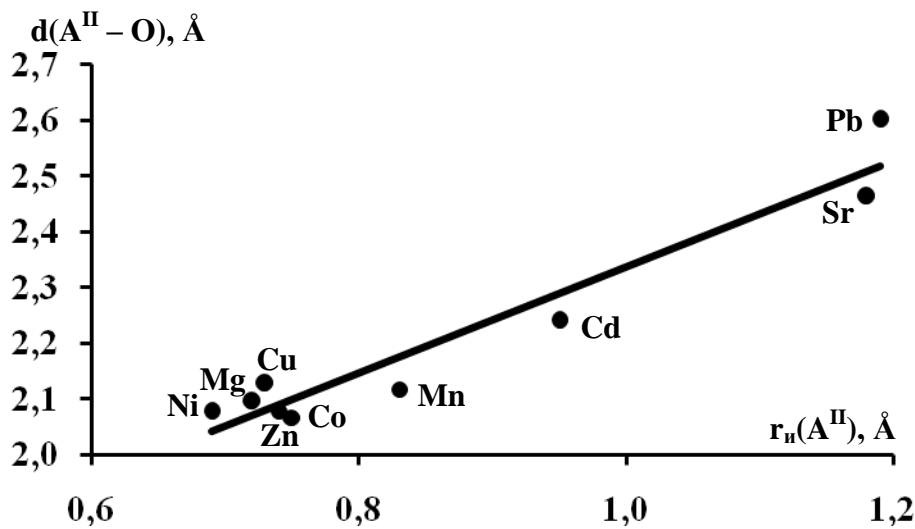


Рис.3. Зависимость межатомных расстояний $A^{II}-O$ в перовскитах состава $Ba_2A^{II}UO_6$ (A^{II} – элемент в степени окисления +2) от ионного радиуса элемента A^{II}

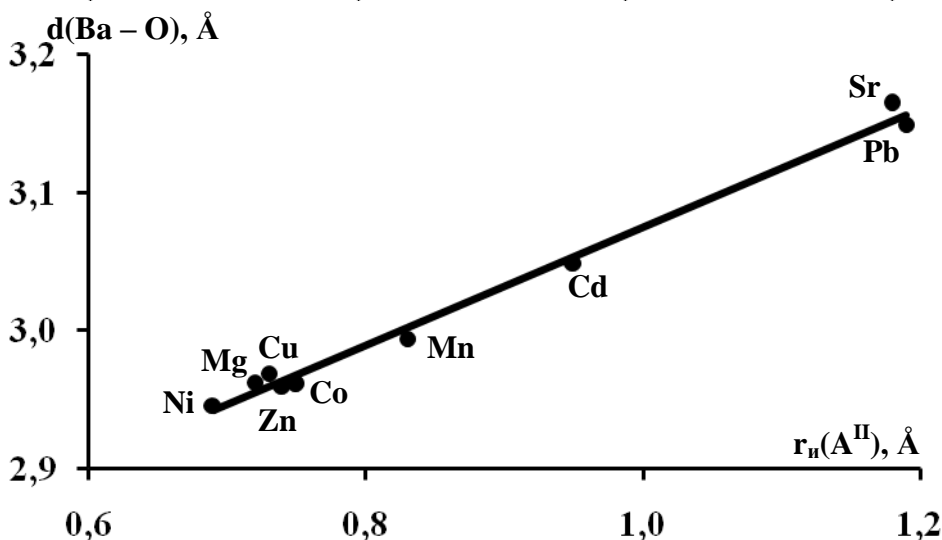


Рис.4. Зависимость межатомных расстояний $Ba-O$ в перовскитах состава $Ba_2A^{II}UO_6$ (A^{II} – элемент в степени окисления +2) от ионного радиуса элемента A^{II}

Рентгенографическое исследование всех синтезированных изоформульных соединений состава $Sr_2A^{II}UO_6$ и $Pb_2A^{II}UO_6$ показало, что они, за исключением

Pb_2PbUO_6 , являются полными структурными аналогами и имеют моноклинную сингонию элементарной ячейки. Для выявления структурных закономерностей в стронций- и свинецсодержащих рядах методом полнопрофильного рентгеновского анализа были уточнены структуры перовскитов состава $Sr_2A^{II}UO_6$ ($A^{II} - Mg, Cd, Ba$) и $Pb_2A^{II}UO_6$ ($A^{II} - Mg, Ca, Cd$) в рамках пр.гр. $P2_1/n$. В качестве исходных моделей использовали координаты атомов в структурах Sr_2MnUO_6 , Sr_2NiUO_6 , Sr_2ZnUO_6 . Условия съемки и основные данные по уточнению некоторых моноклинных перовскитов приведены в табл.4. Установлено, что кристаллические структуры данных соединений построены из связанных вершинами искаженных октаэдров, образованных упорядоченно расположенными атомами урана(VI) в позиции 2c с координатами $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ и атомами Mg, Ca и Cd в позиции 2d с координатами $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, а также атомами стронция или свинца в позиции 4e, расположенными в позициях между октаэдрами. Кристаллическую структуру барийсодержащего соединения уточняли в общем виде $(Sr_{1-0.5x}Ba_{0.5x})_2(Sr_xBa_{1-x})UO_6$, где x-заселенность октаэдрических позиций, и, согласно полученным нами результатам, формулу соединения следует записывать в виде $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_2SrUO_6$, где более крупный по сравнению со стронцием атом бария склонен к заселению кубооктаэдрических позиций.

Таблица 4. Условия съемки и результаты уточнения кристаллических структур Sr_2MgUO_6 , $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_2SrUO_6$ и Pb_2CaUO_6

	Sr_2MgUO_6	$(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_2SrUO_6$	Pb_2CaUO_6
Пр. гр.	$P2_1/n$		
Z	2		
Интервал углов 2θ , град	10-120		
$a, \text{Å}$	5.8023(5)	6.1694(6)	6.0586(8)
$b, \text{Å}$	5.7963(4)	6.1666(6)	5.9739(8)
$c, \text{Å}$	8.1872(4)	8.7336(8)	8.5261(9)
$\beta, ^\circ$	89.99(2)	89.073(6)	89.92(1)
$V, \text{Å}^3$	275.35(5)	332.21(5)	308.59(7)
Число отражений	479	620	673
Число уточняемых параметров:			
структурные	18	20	18
другие	21	21	22
Факторы достоверности: $R_{wp}; R_p$	9.68; 6.69	10.35; 7.24	10.72; 7.88
$R_{wp} = \{(\sum w_i [y_{i\text{эксп}} - y_{i\text{расч}}]^2 / (\sum w_i [y_{i\text{эксп}}]^2))\}^{1/2}$; $R_p = (\sum y_{i\text{эксп}} - y_{i\text{расч}}) / (\sum y_{i\text{эксп}})$.			

На рис.5 показаны экспериментальные, вычисленные, штрих- и разностные дифрактограммы соединения Sr_2MgUO_6 . Как видно из представленных данных, наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и вычисленных дифрактограмм. Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры приведены в табл. 5, основные межатомные расстояния - в табл.6.

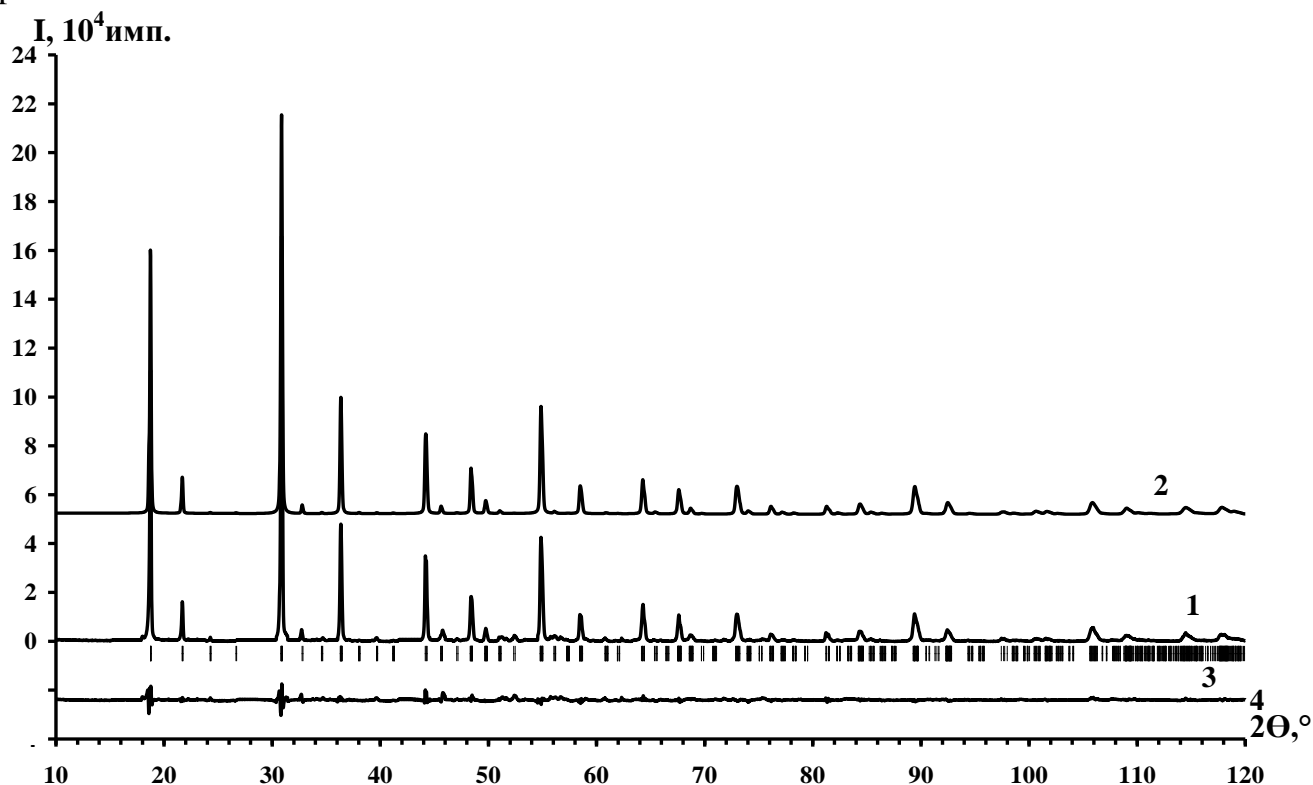


Рис. 5. Экспериментальная (1), вычисленная (2) и разностная (4) дифрактограммы Sr_2MgUO_6 . Отмечены положения брэгговских рефлексов(3).

Таблица 5. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структурах Sr_2MgUO_6 , $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SrUO}_6$ и Pb_2CaUO_6

Атом	Позиция	x	y	z	B, Å ²
Sr_2MgUO_6					
Sr	4e	0.990(3)	0.0351(5)	0.246(2)	0.69(8)
Mg	2d	0.5	0	0	0.42(3)
U	2c	0.5	0	0.5	0.42(3)
O1	4e	-0.043(7)	0.594(6)	0.268(4)	0.42(3)
O2	4e	0.764(9)	0.218(9)	-0.025(6)	0.42(3)
O3	4e	0.171(9)	0.260(8)	0.962(6)	0.42(3)
$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SrUO}_6$					
Sr1/ Ba	4e	0.9932(9)	0.0277(7)	0.2407(9)	1.52(9)
Sr2	2d	0.5	0	0	0.6(1)
U	2c	0.5	0	0.5	0.22(5)
O1	4e	0.113(6)	0.477(6)	0.255(5)	0.5(5)
O2	4e	0.745(6)	0.339(7)	0.049(5)	0.5(5)

O3	4e	0.157(6)	0.139(6)	0.971(5)	0.5(5)
Pb ₂ CaUO ₆					
Pb	4e	0.9840(7)	0.0260(6)	0.2482(8)	1.7(1)
Ca	2d	0.5	0	0	0.2(1)
U	2c	0.5	0	0.5	0.2(1)
O1	4e	0.057(8)	0.456(5)	0.244(4)	0.2(1)
O2	4e	0.734(4)	0.352(3)	0.002(6)	0.2(1)
O3	4e	0.207(4)	0.238(8)	0.954(4)	0.2(1)

Таблица 6. Межатомные расстояния и углы в структурах Sr₂MgUO₆, (Sr_{0.5}Ba_{0.5})₂SrUO₆ и Pb₂CaUO₆

Связь	Sr ₂ MgUO ₆	(Sr _{0.5} Ba _{0.5}) ₂ SrUO ₆	Pb ₂ CaUO ₆
	d, Å		
Sr или Sr1/Ba или Pb – O(1)	2.57(3)	2.47(3)	2.61(4)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O(1)	2.62(4)	2.87(4)	2.81(4)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (1)	3.22(4)	3.23(3)	3.30(3)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (1)	3.25(8)	3.75(1)	3.43(3)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (2)	2.73(4)	2.61(4)	2.71(4)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (2)	2.79(7)	2.99(5)	2.74(3)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (2)	2.84(7)	3.48(4)	3.24(3)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (2)	3.28(3)	3.74(2)	3.54(3)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (3)	2.56(4)	2.32(4)	2.61(4)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (3)	2.82(7)	2.64(4)	2.81(3)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (3)	2.87(4)	3.52(4)	3.12(4)
Sr или Sr1/Ba или Pb – O (3)	3.48(2)	4.11(2)	3.60(2)
U – O(2) (×2)	2.14(3)	1.90(4)	2.12(4)
U – O(1) (×2)	2.27(3)	2.10(4)	1.84(3)
U – O(3) (×2)	1.73(2)	2.44(4)	2.04(4)
Sr2 или Mg или Ca – O(1) (×2)	1.99(3)	2.49(4)	2.22(3)
Sr2 или Mg или Ca – O(3) (×2)	2.45(3)	2.30(4)	2.54(4)
Sr2 или Mg или Ca – O(2) (×2)	2.00(3)	2.62(4)	2.31(4)
Угол	ω, град		
O(1) – U – O(2)	78.12(6)	76.60(7)	85.72(7)
O(2) – U – O(3)	74.90(6)	81.22(6)	89.58(6)
O(1) – U – O(3)	64.65(7)	85.41(7)	80.14(7)
O(1) – Mg или Sr2 или Ca – O(2)	80.28(6)	77.05(6)	79.80(6)
O(2) – Mg или Sr2 или Ca – O(3)	78.91(6)	76.23(8)	85.44(6)
O(1) – Mg или Sr2 или Ca – O(3)	87.03(7)	81.75(6)	83.04(7)

Фрагмент структуры урансодержащих перовскитов на примере Sr₂MgUO₆ (пр.гр. P2₁/n) представлен на рис. 6.

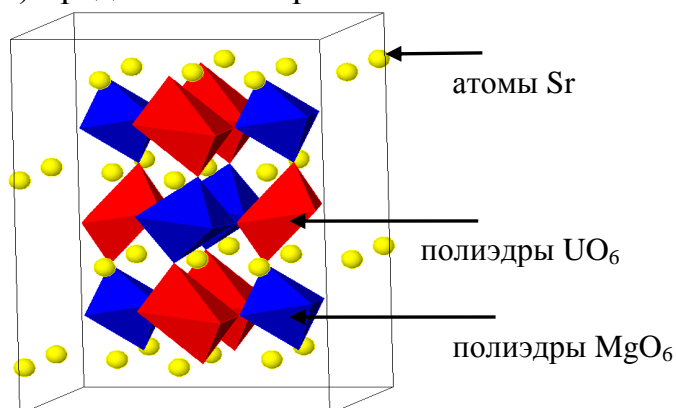


Рис. 6. Фрагмент структуры Sr₂MgUO₆

Проведен анализ средних межатомных расстояний $d(\text{Sr} - \text{O})$ и $d(\text{A}^{\text{II}} - \text{O})$ в зависимости от ионного радиуса атома A^{II} для ряда $\text{Sr}_2\text{A}^{\text{II}}\text{UO}_6$, где A^{II} – элементы со степенью окисления +2. Наиболее значительное увеличение межатомных расстояний наблюдается в октаэдрах $\text{A}^{\text{II}}\text{O}_6$ (рис.7) при увеличении размера атома A^{II} . Менее значительное увеличение средних межатомных расстояний $\text{Sr} - \text{O}$ обусловлено только увеличением размера элементарной ячейки за счет роста радиуса атома A^{II} (рис.8). Нами установлено, что изменение средних межатомных расстояний $\text{Sr} - \text{O}$ и $\text{A}^{\text{II}} - \text{O}$ в перовскитах изучаемого состава описываются линейными уравнениями (3-4).

$$d(\text{A}^{\text{II}} - \text{O}) = 0.88 \cdot r_{\text{и}}(\text{A}^{\text{II}}) + 1.45 \quad R^2=0.91 \quad (3);$$

$$d(\text{Sr} - \text{O}) = 0.49 \cdot r_{\text{и}}(\text{A}^{\text{II}}) + 2.55 \quad R^2=0.94 \quad (4).$$

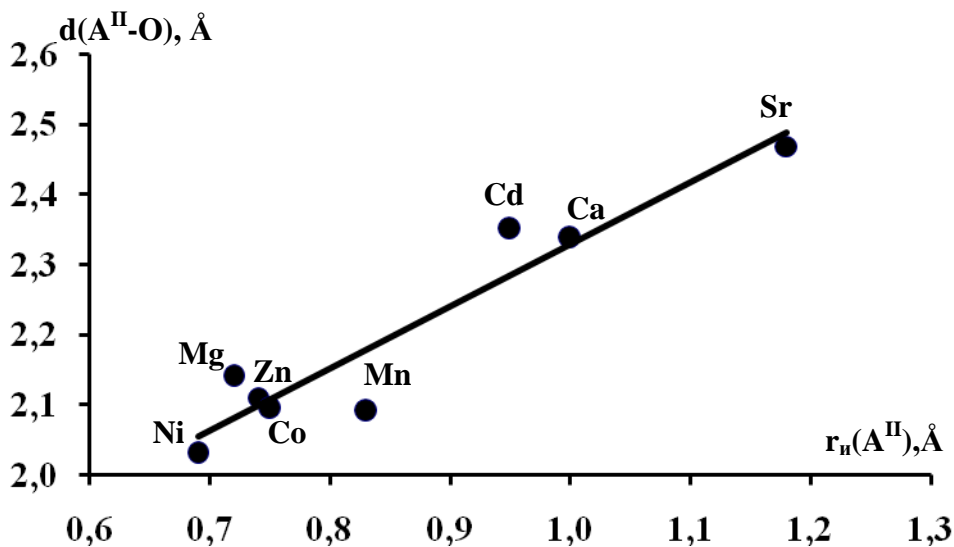


Рис.7. Зависимость средних межатомных расстояний $\text{A}^{\text{II}} - \text{O}$ в соединениях $\text{Sr}_2\text{A}^{\text{II}}\text{UO}_6$ (A^{II} – элемент в степени окисления +2) от ионного радиуса элемента A^{II}

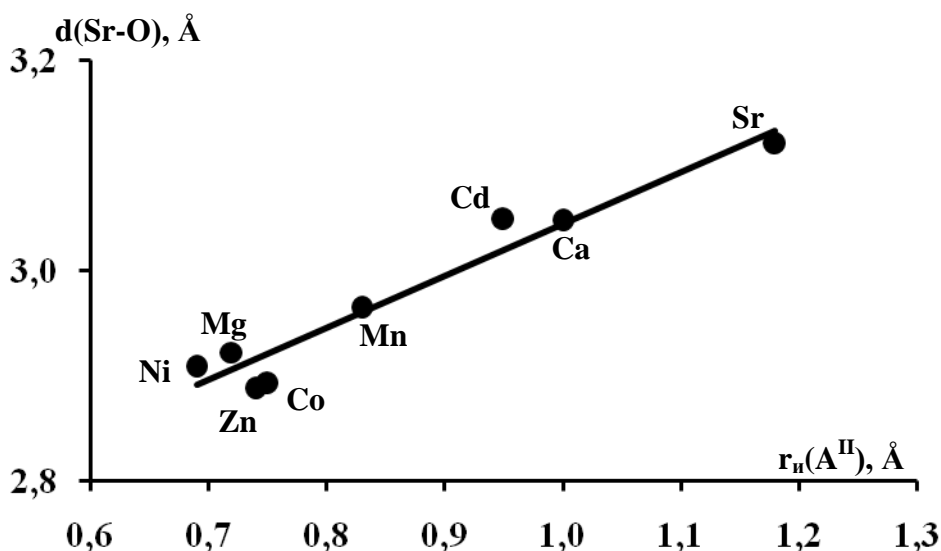


Рис.8. Зависимость средних межатомных расстояний $\text{Sr} - \text{O}$ в соединениях $\text{Sr}_2\text{A}^{\text{II}}\text{UO}_6$ (A^{II} – элемент в степени окисления +2) от ионного радиуса элемента A^{II}

Таким образом, изучены структуры перовскитов с широким диапазоном значений ионных радиусов элементов A^{II} , содержащие в кубооктаэдрических

позициях атомы бария, стронция и свинца. В таблице 7 представлены кристаллографические характеристики всех синтезированных перовскитов, которые уточнены методом Ритвельда или найдены в процессе индирования рентгенограмм соединений.

Таблица 7. Кристаллографические характеристики перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$

M^{II}	A^{II}	$r_A^{II}, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	Z
Ba	Mg	0.72	8.398(4)	-	-	-	4
	Ca	1.00	6.128(5)	6.128(5)	8.674(4)	89.7(2)	2
	Sr	1.18	6.248(1)	6.272(1)	8.824(1)	89.7 (1)	2
	Ba	1.35	6.300(6)	6.458(4)	8.949(2)	89.9(1)	2
	Mn	0.83	8.468(3)	-	-	-	4
	Fe	0.78	8.362(3)	-	-	-	4
	Co	0.75	8.373(2)	-	-	-	4
	Ni	0.69	8.335(3)	-	-	-	4
	Cu	0.73	5.781(7)	-	8.81(1)	-	2
	Zn*	0.74	8.3980 (2)	-	-	-	4
	Cd*	0.95	8.6214(3)	-	-	-	4
	Pb*	1.19	8.8380(4)	-	-	-	4
Sr	Mg*	0.72	5.8023(5)	5.7963(4)	8.1872(4)	89.99(2)	2
	Ca	1.00	5.937(4)	6.072(5)	8.455(3)	90.1(1)	2
	Sr	1.18	6.012(5)	6.215(3)	8.615(3)	90.2(3)	2
	Ba*	1.35	6.1694(6)	6.1666(6)	8.7336(8)	89.073(6)	2
	Mn	0.83	5.898(4)	5.855(4)	8.278(3)	90.0(1)	2
	Fe	0.78	5.796(3)	5.781(3)	8.164(4)	90.8(3)	2
	Co	0.75	5.79(1)	5.811(2)	8,181(9)	90.1(3)	2
	Ni	0.69	5.781(3)	5.775(3)	8.156(5)	89.84 (1)	2
	Zn	0.74	5.834(3)	5.83(1)	8.21(1)	89.96(2)	2
	Cd*	0.95	6.0490(5)	5.9287(4)	8.4291(7)	89.88(2)	2
Pb	Mg*	0.72	5.8461(6)	5.8338(6)	8.2492(9)	90.064(8)	2
	Ca*	1.00	6.0586(8)	5.9739(8)	8.5261(9)	89.92(1)	2
	Sr	1.18	6.074(3)	6.023(3)	8.539(5)	89.87(6)	2
	Ni	0.69	5.777(3)	5.781(4)	8.225(4)	89.77(3)	2
	Zn	0.74	5.834(3)	5.842(3)	8.267(4)	89.95(3)	2
	Cd*	0.95	5.9889(8)	6.0325(8)	8.5138(9)	89.90(2)	2
	Pb	1.19	13.719(1)	12.351(1)	8.213(1)	-	8

- перовскиты, синтезированные впервые; *- структура изучена методом Ритвельда

На основании выполненных структурных исследований и литературных данных установлены границы существования фаз состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (рис. 9).

При этом рассмотрены три основных критерия, определяющих возможность образования соединения:

- 1) стерический, учитывающий размеры структурообразующих атомов, который в литературе характеризуется интегральной величиной, называемой фактором толерантности (t);
- 2) симметрия элементарной ячейки;
- 3) термодинамический,

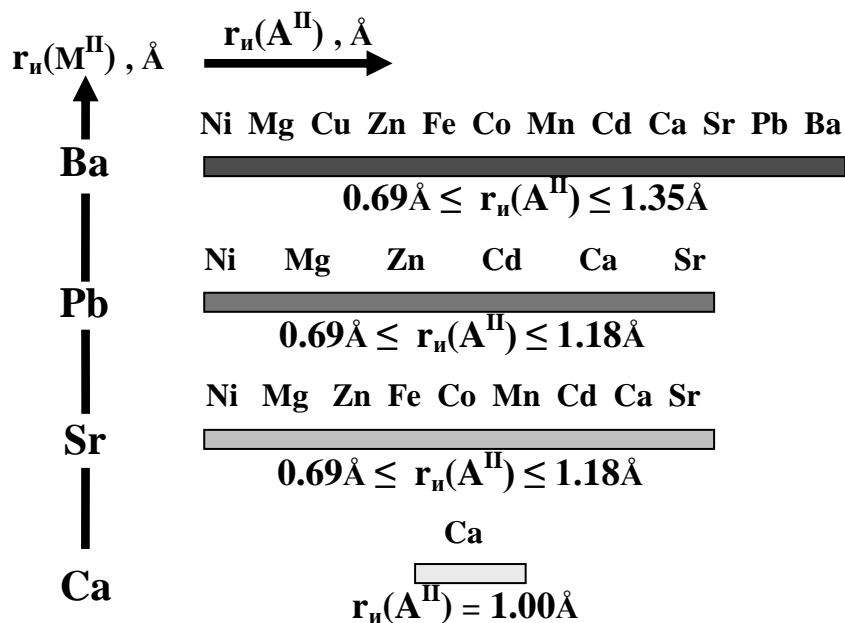


Рис. 9. Фазообразование перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$

характеризующий относительную устойчивость в системе $M^{II}O - A^{II}O - UO_3$. Согласно первому критерию, формирование перовскитоподобных фаз, содержащих в позициях M^{II} атомы 3d - переходных элементов и магния, невозможно вследствие нехарактерности для них координационного числа 12. Поэтому в качестве M^{II} при синтезе перовскитов можно использовать только те атомы, за исключением кадмия, которые способны формировать кубооктаэдрическое окружение ($KЧ=12$). Такими являются кальций, стронций, свинец и барий, радиусы которых соответствуют следующей размерной границе: $r_n(M^{II}) \geq 1.34 \text{Å}$. При увеличении размеров атома M^{II} при варьировании во всевозможных сочетаниях атомов A^{II} наблюдается увеличение количества фаз. В соответствии с этим же критерием для соединений, содержащих в качестве $M^{II} - Ca$, характерны узкие кристаллохимические границы и возможно образование только одного соединения состава Ca_3UO_6 . При переходе к производным стронция и свинца наблюдаются более широкие кристаллохимические границы, которые находятся в интервале $0.69 \text{Å} \leq r_n(A^{II}) \leq 1.18 \text{Å}$. Наибольшее количество перовскитных фаз получено для соединений, содержащих в кубооктаэдрических позициях атомы бария ($r_n(A^{II}) \geq 0.69 \text{Å}$). Невозможность образования соединений

$M^{II}_2CuUO_6$ ($M^{II} - Sr, Pb$), несмотря на то, что $r_{и}(Cu)$ находится в вышеуказанном интервале, обусловлена электронным строением атома, который, как правило, понижает симметрию элементарной ячейки (симметричный критерий). Например, в соединениях состава $Ba_2A^{II}UO_6$ производное меди имеет тетрагональную сингонию, тогда как большинство соединений с другими атомами A^{II} – кубическую сингонию. Соединения $M^{II}_2A^{II}UO_6$ ($M^{II} - Sr, Pb$) имеют моноклинные элементарные ячейки и понижение их симметрии до триклинной является нехарактерным для перовскитов. Кроме того, возникает ряд сложностей с твердофазным синтезом соединений состава $Pb_2A^{II}UO_6$ ($A^{II} - Mn, Fe, Co$) вследствие окислительно-восстановительных реакций, приводящих к окислению атомов A^{II} до степени окисления +3 и восстановлению атомов урана до меньших степеней окисления. Также необходимо отметить, что не получено ни одного соединения, в котором $r_{и}(A^{II}) \geq r_{и}(M^{II})$, поскольку более крупные атомы всегда стремятся заселить кубооктаэдрические позиции.

Анализ структуры двойных перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ показал, что симметрия элементарной ячейки в большей степени зависит от атома M^{II} . Так, большинство соединений ряда $Ba_2A^{II}UO_6$ кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. В тех случаях, когда элемент M^{II} (в нашем случае Sr, Pb) слишком мал для образования связи с 12 атомами кислорода, происходит искажение октаэдров, которое ведет к понижению симметрии до моноклинной сингонии. Вторым фактором по значимости в организации структуры выступает электронное строение атома A^{II} . Для типичных s-элементов, таких как Ca, Sr и Ba , формирование правильных октаэдров нехарактерно, что зачастую приводит к понижению симметрии даже барийсодержащих перовскитов. В связи с этим соединения Ba_2CaUO_6, Ba_2SrUO_6 и Ba_2BaUO_6 также, как стронций- и свинецсодержащие перовскиты кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/n$.

С целью изучения влияния температуры на кристаллическую структуру перовскитов методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии определены параметры элементарных ячеек 6 соединений состава Ba_2NiUO_6 ,

Ba_2ZnUO_6 , Sr_2NiUO_6 , Sr_2MgUO_6 , Pb_2NiUO_6 и Pb_2ZnUO_6 в интервале температур 298-1073К (табл.8,9). При этом установлено отсутствие полиморфных переходов данных соединений в изученном температурном интервале. Перовскиты с кубической симметрией изотропно расширяются во всей изученной области температур(рис.10).

Таблица 8. Зависимость параметра элементарной ячейки ($a, \text{Å}$) от температуры (T, K) и коэффициенты теплового расширения кубических перовскитов

T, K	Ba_2NiUO_6	Ba_2ZnUO_6
298	8.336(2)	8.3980(2)
373	8.344(3)	8.403(3)
473	8.351(3)	8.4123(4)
573	8.362(3)	8.425(1)
673	8.368(4)	8.434(1)
773	8.378(3)	8.446(2)
873	8.386(4)	8.456(1)
973	8.394(3)	8.469(2)
1073	8.402(3)	8.4803(8)
$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	10.12	12.68

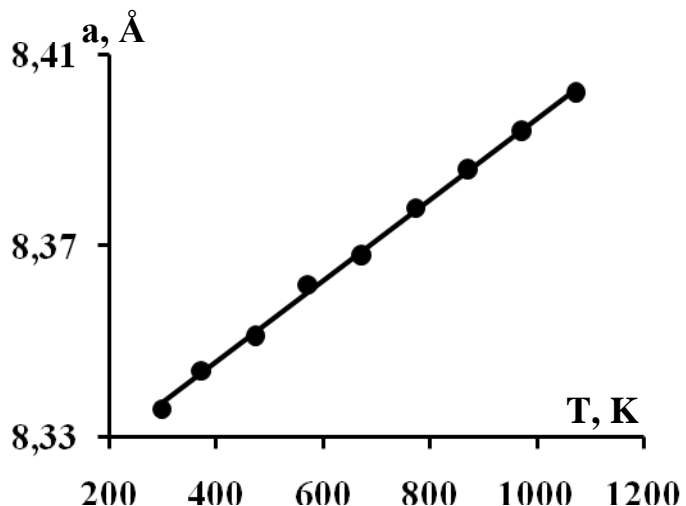


Рис. 10. Зависимость параметра ($a, \text{Å}$) элементарной ячейки от температуры (T, K) для соединения Ba_2NiUO_6

Урансодержащие перовскиты с моноклинной сингонией проявляют анизотропию теплового расширения (рис.11). При этом наиболее значительно увеличиваются параметры a и b по сравнению с c , что свидетельствует о тенденции к снятию искажения и стремлению структуры повысить симметрию элементарной ячейки.

Таблица 9. Зависимости параметров элементарных ячеек от температуры и коэффициенты теплового расширения некоторых моноклинных перовскитов

T, K	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta, ^\circ$	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	$\alpha_b \cdot 10^6, K^{-1}$	$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$
Sr_2NiUO_6							
298	5.781(3)	5.775(3)	8.156(5)	89.84 (1)	8.53	6.70	8.27
373	5.784(3)	5.783(5)	8.162(4)	89.95(2)	10.00	7.43	9.01
473	5.788(2)	5.786(2)	8.170(5)	89.95(2)	11.95	8.41	9.99
573	5.796(4)	5.787(3)	8.179(3)	89.95(3)	13.91	9.38	10.97
673	5.808(3)	5.793(3)	8.187(3)	89.95(3)	15.87	10.36	11.95
773	5.817(5)	5.803(3)	8.198(4)	89.95(2)	17.82	11.33	12.93
873	5.830(4)	5.812(5)	8.207(3)	90.12(1)	19.78	12.31	13.92
973	5.836(4)	5.814(4)	8.222(3)	89.98(3)	21.74	13.28	14.90
1073	5.853(3)	5.824(5)	8.233(3)	90.13(2)	23.69	14.26	15.88

Pb₂ZnUO₆							
298	5.834(3)	5.842(3)	8.267(4)	89.95(3)	23.40	9.69	6.00
373	5.838(3)	5.845(4)	8.276(4)	90.01(2)	26.38	10.57	7.31
473	5.841(4)	5.855(3)	8.277(3)	89.93(2)	30.35	11.75	9.07
573	5.842(3)	5.863(3)	8.290(3)	89.83(4)	34.33	12.92	10.82
673	5.855(3)	5.865(5)	8.300(3)	89.97(3)	38.31	14.10	12.58
773	5.860(3)	5.874(3)	8.308(3)	89.88(4)	42.28	15.27	14.33
873	5.875(2)	5.884(3)	8.318(3)	90.06(3)	46.26	16.45	16.08
973	5.893(4)	5.895(4)	8.337(4)	90.05(4)	50.23	17.62	17.84
1073	5.906(3)	5.904(3)	8.352(5)	90.09(4)	54.21	18.80	19.59

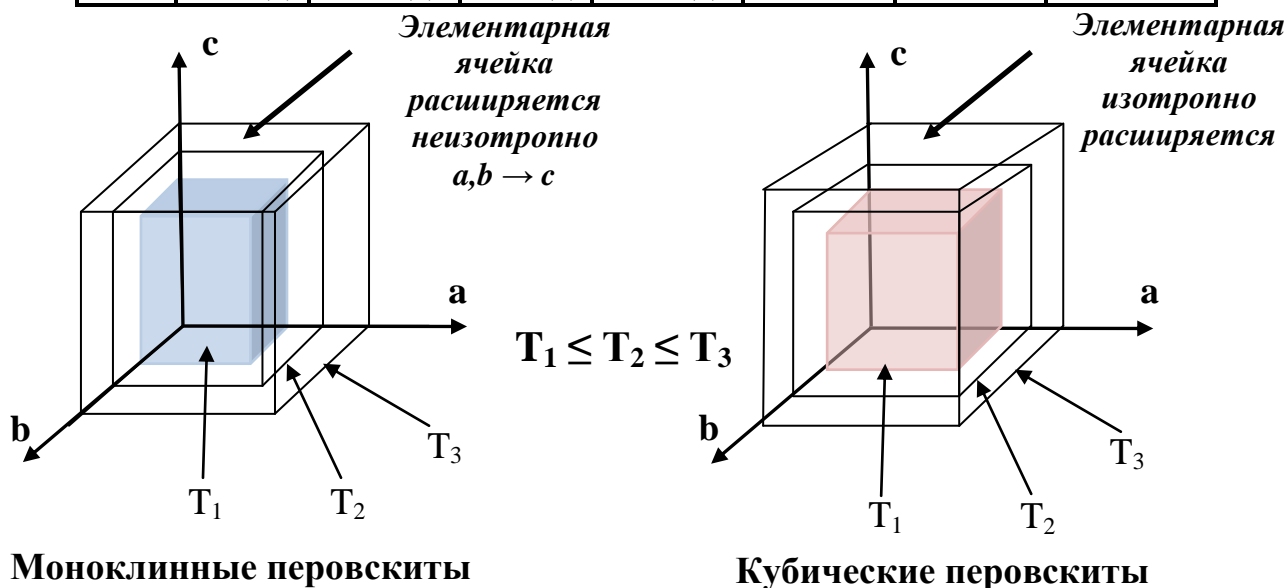


Рис. 11. Схема теплового расширения перовскитов с моноклинной и кубической элементарными ячейками

Дифференциальная сканирующая калориметрия использовалась для изучения термической устойчивости и возможных высокотемпературных полиморфных переходов в перовскитах в температурном интервале 298-1573К. Нами были исследованы 9 соединений состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} -Sr, Ba, Pb; A^{II} – Mg, Ni, Zn) (табл.10). Изученные соединения условно можно классифицировать по принципу термической стабильности и возможных фазовых переходов на три группы: 1) термически стабильные до температуры 1573К; 2) термически нестабильные; 3) с полиморфными модификациями. Обратимые полиморфные переходы, проявляющиеся на низкосимметричных фазах Sr_2NiUO_6 , Sr_2ZnUO_6 , Pb_2NiUO_6 и Pb_2ZnUO_6 , вероятно связаны с переходом перовскита из пр.гр. $P2_1/n$ в более высокосимметричную пространственную группу.

Таблица 10. Температуры фазовых переходов и распада (Т, К) в соединениях с общей формулой $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} – Ba, Sr, Pb; A^{II} – Mg, Ni, Zn)

$M^{II} \backslash A^{II}$	Mg	Ni	Zn
Ba	>1573	1186	1195
Pb		1462*	1331*
Sr		1454*	1315*

*-эндотермический эффект, соответствующий обратимому фазовому переходу

Таким образом, перовскиты состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ устойчивы при повышенных температурах и характеризуются высокими температурами разложения. Термическая стабильность перовскитов объясняется тем, что структура построена из связанных вершинами октаэдров, образующих трехмерный каркас.

С целью описания процессов с участием изучаемых перовскитов и установления взаимосвязи термодимических величин с составом и структурными параметрами нами были разработаны и реализованы три термодимические схемы. Стандартные энтальпии образования перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ при 298.15К рассчитывали по закону Гесса (табл.11).

Таблица 11. Стандартные энтальпии образования перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298.15),$ кДж/моль	Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298.15),$ кДж/моль
Ba ₂ MnUO ₆	2798 ± 6	Sr ₂ MnUO ₆	2731 ± 8
Ba ₂ FeUO ₆	2741 ± 7	Sr ₂ FeUO ₆	2674 ± 9
Ba ₂ CoUO ₆	2721 ± 12	Sr ₂ CoUO ₆	2667 ± 11
Ba ₂ NiUO ₆	2731 ± 12	Sr ₂ NiUO ₆	2669 ± 7
Ba ₂ CuUO ₆	2651 ± 6	Sr ₂ ZnUO ₆	2728 ± 8
Ba ₂ ZnUO ₆	2796 ± 6	Sr ₂ CdUO ₆	2653 ± 8
Ba ₂ CdUO ₆	2686 ± 6	Pb ₂ MgUO ₆	2111 ± 11
Ba ₂ PbUO ₆	2419 ± 12	Pb ₂ CaUO ₆	2050 ± 11
Sr ₂ MgUO ₆	3044 ± 8	Pb ₂ SrUO ₆	1995 ± 11
Sr ₂ CaUO ₆	3007 ± 8	Pb ₂ NiUO ₆	1707 ± 11
Sr ₂ SrUO ₆	2995 ± 6	Pb ₂ ZnUO ₆	1846 ± 11
(Sr _{0.5} Ba _{0.5}) ₂ SrUO ₆	2972 ± 8	Pb ₂ CdUO ₆	1714 ± 11
		Pb ₂ PbUO ₆	1638 ± 11

Реакция образования из простых веществ всех изучаемых соединений является экзотермическим процессом.

Перовскиты состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ различаются видом атомов в кубооктаэдрической и октаэдрической позициях. Показано, что на величины $\Delta_f H^\circ(298.15, M^{II}_2A^{II}UO_6, K)$ влияет химический состав перовскитов, причем влияние вида атома M^{II} является доминирующим в сравнении с влиянием вида атома A^{II} . Полученные термодинамические данные позволили вычислить стандартные энтальпии реакций синтеза из оксидов кристаллических $M^{II}_2A^{II}UO_6$. Реакции синтеза из оксидов перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ практически для всех соединений ряда $Ba_2A^{II}UO_6$ протекают экзотермически, для перовскитов состава $Sr_2A^{II}UO_6$ близки к атермичным и эндотермичны для $Pb_2A^{II}UO_6$. Экзотермичность реакций синтеза из оксидов перовскитов состава $Ba_2A^{II}UO_6$ согласуется с тем фактом, что наиболее представительным по количеству синтезированных фаз является барийсодержащий ряд. Рассчитаны энтальпии атомизации перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$. Анализ $\Delta_{атомиз.} H^\circ$ перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ показал, что данная величина практически не зависит от вида атома A^{II} и для барий- и стронцийсодержащих рядов значительно выше, чем для свинецсодержащего ряда, что свидетельствует о более прочной кристаллической решетке соединений состава $Ba_2A^{II}UO_6$ и $Sr_2A^{II}UO_6$.

Таким образом, в данной диссертационной работе проведен синтез, изучено строение и определены физико-химические характеристики соединений со структурой перовскита состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$. Приведенные экспериментальные данные позволили решить поставленные задачи и выявить искомые нами кристаллохимические и физико-химические закономерности.

Выводы

1. Разработаны методики синтеза перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} – Sr, Ba, Pb; A^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb). В целом получено 29 соединений, 12 из которых синтезированы и исследованы впервые. Элементный состав изучаемых соединений установлен методом рентгенофлуоресцентного анализа.
2. Методом полнопрофильного рентгеновского анализа установлена кристаллическая структура 9 впервые синтезированных перовскитов и выявлены особенности их строения. Перовскиты состава $Ba_2A^{II}UO_6$ (A^{II} – Zn, Cd, Pb) кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Перовскиты состава $Sr_2A^{II}UO_6$ (A^{II} – Mg, Cd, Ba) и $Pb_2A^{II}UO_6$ (A^{II} – Mg, Ca, Cd) кристаллизуются в моноклинной сингонии (Пр. гр. – $P2_1/n$). Для остальных соединений проведено индцирование и найдены параметры элементарных ячеек. Анализ полученных результатов показывает, что структуры данных соединений построены из связанных вершинами правильных или искаженных октаэдров, образованных атомами урана(VI) и атомами A^{II} , и атомов бария или стронция или свинца, расположенных в позициях между октаэдрами.
3. Проведена кристаллохимическая систематика и установлены границы существования перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$. При этом рассмотрены три критерия, определяющие возможность образования соединения: 1) стерический; 2) симметрия элементарной ячейки; 3) термодинамический. Показано, что возможность вхождения элементов M^{II} и A^{II} в структуру данных соединений зависит в большей степени от размерного фактора. Анализ структуры двойных перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ показал, что симметрия элементарной ячейки в большей степени зависит от атома M^{II} .
4. С целью изучения влияния температуры на кристаллическую структуру перовскитов методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии определены параметры элементарных ячеек для перовскитов состава Ba_2NiUO_6 , Ba_2ZnUO_6 , Sr_2NiUO_6 , Sr_2MgUO_6 , Pb_2NiUO_6 и Pb_2ZnUO_6 в интервале температур 298-1073К. Установлено отсутствие полиморфных переходов данных

соединений в изученном температурном интервале. Перовскиты с кубической сингонией элементарной ячейки изотропно расширяются во всей изученной области температур. Определены коэффициенты теплового расширения. Для перовскитов с кубической сингонией значения α изменяются в интервале $(10\div 13)\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Урансодержащие перовскиты с моноклинной сингонией проявляют анизотропию теплового расширения ($\alpha_a(8\div 54)\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $\alpha_b(6\div 19)\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $\alpha_c(6\div 20)\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$). При этом наиболее значительно увеличиваются параметры a и b по сравнению с c , что свидетельствует о тенденции к снятию искажения и стремлению структуры повысить симметрию элементарной ячейки.

5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена термическая устойчивость 9 перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ (M^{II} -Sr, Ba, Pb; A^{II} – Mg, Ni, Zn). Исследованные соединения условно можно классифицировать по принципу термической стабильности и возможных фазовых переходов на три группы: 1) термически стабильные до температуры 1573K; 2) термически нестабильные; 3) с полиморфными модификациями. Обратимые полиморфные переходы, проявляющиеся на низкосимметричных фазах Sr_2NiUO_6 , Sr_2ZnUO_6 , Pb_2NiUO_6 и Pb_2ZnUO_6 , вероятно связаны с переходом перовскита из пр.гр. $P2_1/n$ в более высокосимметричную пространственную группу.

6. Методом реакционной адиабатической калориметрии экспериментально определены стандартные энтальпии образования при 298.15K 25 перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$. Показано, что на величины $\Delta_f H^\circ(298.15, M^{II}_2A^{II}UO_6, K)$ влияет химический состав перовскитов, причем влияние вида атома M^{II} является доминирующим в сравнении с влиянием вида атома A^{II} . Вычислены стандартные энтальпии реакций синтеза из оксидов кристаллических $M^{II}_2A^{II}UO_6$. Рассчитаны энтальпии атомизации перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$. Анализ $\Delta_{\text{атомиз.}} H^\circ$ перовскитов состава $M^{II}_2A^{II}UO_6$ показал, что данная величина практически не зависит от вида атома A^{II} и для барий- и стронцийсодержащих рядов значительно выше, чем для свинецсодержащего ряда, что свидетельствует о более прочной кристаллической решетке соединений состава $Ba_2A^{II}UO_6$ и $Sr_2A^{II}UO_6$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Черноруков, Н.Г. Кристаллическая структура и тепловое расширение соединений $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}\text{U}_{1/2})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Sm}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, А.В. Ершова, **З.С. Дашкина**, Н.Ю. Кузнецова // Вестник Нижегородского университета. Серия Химия. №5. Н.Новгород. –2007. – С.57-61.
2. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и свойства соединений с общей формулой $\text{Ba}_2\text{A}^{\text{II}}\text{UO}_6$ (A^{II} – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **З.С. Макарычева(Дашкина)** // Радиохимия. –2008. –Т. 50, №3. – С.193-197.
3. Черноруков, Н.Г. Кристаллические структуры перовскитов состава $\text{Ba}_2\text{A}^{\text{II}}\text{UO}_6$ (A^{II} – Zn, Cd, Pb) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **З.С. Дашкина** // Радиохимия. –2009. –Т. 51, №2. – С.101-103.
4. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и физико-химические свойства соединений состава $\text{Sr}_2\text{A}^{\text{II}}\text{UO}_6$ (A^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **З.С. Дашкина** // Журнал неорганической химии. – 2010. –Т. 55. №6. – С. 968-977.
5. Ershova, A.V. Crystal chemistry of uranium-doped compounds with the perovskite – type structure / A.V. Ershova, A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, **Z.S. Makarycheva (Dashkina)** // Crystal Chemistry and Diffraction Studies of Minerals - 2007. Miass. Russia. – 2-6 july 2007. – P.62-63.
6. **Дашкина З.С.** Синтез, строение и исследование физико-химических свойств сложных тройных оксидов со структурой перовскита на основе урана и двухвалентных элементов / З.С. Дашкина, Н.Г.Черноруков, А.В.Князев // Шестая Российская конференция по радиохимии “Радиохимия-2009”. Москва. – 12-16 октября 2009. – С.117.
7. Князев А.В. Термодинамические свойства уран- и торийсодержащих соединений / А.В.Князев, **З.С. Дашкина**, А.А.Сазонов, И.В.Ладенков // Современные проблемы термодинамики и теплофизики. Новосибирск. – 1-3 декабря 2009. – С.135-136.