

На правах рукописи

**САЗОНОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ДВОЙНЫХ НИТРАТОВ, ФОСФАТОВ И ВАНАДАТОВ ТОРИЯ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2011

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Князев Александр Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Гаврищук Евгений Михайлович  
(Институт химии высокочистых  
веществ им. Г.Г. Девярых РАН)

доктор химических наук, профессор  
Смирнова Наталья Николаевна  
(Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского)

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

Защита состоится « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 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 « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 г.

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



Сулейманов Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

В настоящее время большое внимание уделяется возможности использования тория в различных схемах и сценариях развития ядерной энергетики. Ториевый ядерный топливный цикл имеет ряд преимуществ перед применяемыми в настоящее время урановым и уран-плутониевым. На настоящий момент наибольшей проблемой для внедрения ториевого топливного цикла с целью коммерческого производства электроэнергии является отсутствие инфраструктуры, связанной с изготовлением топлива, а также отработанной технологии утилизации отходов ториевого цикла. Таким образом, одними из ключевых задач, решение которых необходимо для внедрения ториевого топливного цикла, в настоящий момент являются оптимизация добычи тория и утилизация его отходов.

При получении тория на промежуточных стадиях переработки руд происходит образование его нитратов и фосфатов. Кроме того, фосфаты и ванадаты тория являются подходящими матрицами для иммобилизации радиоактивных отходов. В связи с этим разработка методик синтеза сложных нитратов, фосфатов и ванадатов тория, получение новых фаз в этих системах, их комплексное исследование, несомненно, является актуальной задачей.

### Цель работы

Целью диссертационной работы являются синтез и комплексное физико-химическое исследование сложных нитратов, фосфатов и ванадатов тория с элементами в степенях окисления +1 и +2. Для достижения этой цели на разных этапах выполнения работы ставились следующие задачи:

- синтез соединений  $M_{2/k}^kTh(NO_3)_6 \cdot nH_2O$  ( $M^I - NH_4, K, Rb, Cs, n=0$ ;  $M^{II} - Mg, Co, Ni, Zn, Mn, n=8$ ),  $M^kTh_{3-k}(PO_4)_{4-k}$  ( $M^I - Li, Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs$ ;  $M^{II} - Cd, Ca, Sr, Pb$ ),  $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$  и  $M^kTh_{3-k}(VO_4)_{4-k}$  ( $M^I - Li, Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs$ ;  $M^{II} - Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$ );
- изучение кристаллической структуры соединений методами рентгенографии;

- исследование термической устойчивости, процессов термораспада и фазовых переходов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной рентгенографии;
- изучение особенностей строения функциональных групп методом ИК спектроскопии;
- определение стандартных энтальпий образования и энтальпий реакций синтеза сложных нитратов тория с одно- и двухвалентными элементами методом реакционной адиабатической калориметрии при  $T=298.15\text{K}$ ;
- исследование изоморфизма в системе  $(\text{NH}_4)_{2x}\text{K}_{2y}\text{Rb}_{2z}\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и калориметрии;
- выявление особенностей фазообразования в изучаемых рядах соединений тория, определение кристаллохимических границ существования рядов, а также количественных закономерностей изменения кристаллографических характеристик.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые получены и описаны 3 двойных ванадата тория  $\text{M}^k\text{Th}_{3-k}(\text{VO}_4)_{4-k}$  ( $\text{M}^I - \text{Tl}$ ;  $\text{M}^{II} - \text{Mn, Ba}$ ) и 2 двойных нитрата тория  $\text{M}^I_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  ( $\text{M}^I = \text{K, Cs}$ ), а также 12 твёрдых растворов состава  $(\text{NH}_4)_{2x}\text{K}_{2y}\text{Rb}_{2z}\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ .
2. Методом РСТА расшифрована структура гексанитратотората рубидия  $\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ .
3. Исследованы термическая устойчивость, фазовые переходы и процессы термораспада изученных соединений. Выявлена зависимость температуры термораспада соединений от природы атома  $\text{M}^k$ . Определены коэффициенты теплового расширения соединений  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta\text{-PbTh}(\text{VO}_4)_2$  и  $\text{BaTh}(\text{VO}_4)_2$ .
4. Впервые получены ИК спектры двойных нитратов и ванадатов тория, проведено отнесение полос поглощения в спектрах.
5. Измерены стандартные энтальпии образования 9 двойных нитратов тория.

6. Проведена кристаллохимическая систематика соединений системы  $M_{2/k}^kO - A_{2/5}^V O_5 - ThO_2 - H_2O$ , выполнена сравнительная характеристика их структурных и физико-химических свойств.

### **Практическое значение выполненной работы**

Проведено комплексное исследование нескольких семейств соединений тория, представляющих практическую значимость для внедрения ториевого топливного цикла в атомную энергетику. Изучено их строение, термическая стабильность, процессы, протекающие при нагреве, и фазовые переходы, что важно для их применения в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Определены энтальпии образования и синтеза из растворов двойных нитратов тория, эти данные могут быть использованы для оптимизации процесса извлечения тория из руд в ходе азотнокислой переработки. Получены новые химические соединения, расширяющие известные границы рядов соединений тория.

Приведенный в диссертации экспериментальный материал по физико-химическим, спектроскопическим и термодинамическим характеристикам двойных нитратов, фосфатов и ванадатов тория может быть включен в соответствующие справочные издания и учебные пособия по неорганической химии, кристаллохимии, химической термодинамике и спектроскопии.

### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- оптимизированные методики синтеза двойных нитратов, фосфатов и ванадатов тория;
- изучение кристаллической структуры соединений методами РСТА и РФА, проведение кристаллохимической систематики изученных соединений;
- спектроскопическое исследование полученных фаз;
- высокотемпературное исследование соединений;
- результаты термохимического исследования двойных нитратов тория;
- исследование изоморфизма в системе  $(NH_4)_{2x}K_{2y}Rb_{2z}Th(NO_3)_6$  методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и калориметрии.

## **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 15th Radiochemical Conference (Mariánské Lázně, Czech Republic, 2006), Пятой Российской конференции по радиохимии (Дубна, 2006), XVI Международном совещании «Кристаллохимия и рентгенография минералов-2007» (Миасс, 2007), конференции «Современные проблемы термодинамики и теплофизики» (Новосибирск, 2009), 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT-2010 (Tsukuba, Japan, 2010), а также на различных региональных конференциях.

## **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 5 статей в центральных академических журналах («Журнал неорганической химии», «Координационная химия», «Радиохимия»). Две статьи находятся в печати:

Высокотемпературные и спектроскопические исследования фосфатов тория / А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, **А.А. Сазонов**, М.Е. Комшина // Радиохимия. – 2011. – В печати.

Синтез и исследование соединений с общей формулой  $M^{II}Th(VO_4)_2$  ( $M^{II}$  – Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) / А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, **А.А. Сазонов**, Е.Н. Буланов // Журнал неорганической химии. – 2011. – В печати.

## **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа изложена на 116 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 97 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 50 рисунков и 28 таблиц.

## **Основное содержание работы**

### **Глава I. Общие сведения о комплексных соединениях тория, образующихся в системах $M_{2/k}^kO - A_2^V O_5 - ThO_2 - H_2O$**

В главе I представлены имеющиеся литературные сведения об известных к настоящему моменту соединениях в системе  $M_{2/k}^kO - A_2^V O_5 - ThO_2 - H_2O$ , их

синтезе, строении, физико-химических свойствах и перспективах их прикладного применения.

В целом анализ литературных источников показывает большое разнообразие синтезированных соединений. Однако зачастую сведения ограничены, носят фрагментарный и описательный характер, отсутствие системного подхода затрудняет обобщение и выявление зависимостей свойств и структуры соединений от их состава.

В связи с вышеизложенным в настоящей диссертационной работе поставлены задачи синтеза и изучения кристаллической структуры двойных нитратов, фосфатов и ванадатов тория, выполнения кристаллохимической систематики, установления границ фазообразования, определения физико-химических свойств методами ИК спектроскопии, дифференциальной сканирующей и реакционной адиабатической калориметрии и проведения их сравнительной характеристики.

## **Глава II. Аппаратура, реактивы, методы синтеза, исследования и анализа**

Глава II посвящена описанию методик синтеза, используемых реактивов и методов исследования полученных соединений.

Рентгенограммы соединений записывали на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования  $0.02^\circ$ , в интервале  $2\theta$   $10\text{--}60^\circ$ .

Экспериментальный материал для рентгеноструктурного анализа получен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ( $\text{MoK}_\alpha$  - излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}}=28^\circ$ ).

Высокотемпературная рентгенография использовалась нами для определения коэффициентов теплового расширения соединений, а также при изучении фазовых переходов. Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили в интервале  $25\text{--}900^\circ\text{C}$  на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования  $0.02^\circ$  в интервале  $2\theta$   $10\text{--}60^\circ$  с использованием приставки HA-1001 фирмы Shimadzu.

Регистрацию ИК спектров соединений проводили на ИК-фурье-спектрометре FTIR-8400S (двойные нитраты и фосфаты тория) и на ИК-фурье-спектрометре IRPrestige-21 (двойные ванадаты тория) фирмы Shimadzu в области  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$  и накоплением сигнала 20 сканов. Исследуемые образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия.

Термический анализ гексанитратоторатов одновалентных элементов проводили на дериватографе системы Paulik- Paulik-Erdey в кварцевом тигле. Термический анализ остальных соединений выполняли с помощью дифференциального сканирующего калориметра LABSYS фирмы Setaram в платиновом тигле в атмосфере аргона. Запись термограмм проводили со скоростью нагрева и охлаждения  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Экспериментальный термохимический материал получен с использованием модернизированной калориметрической установки конструкции С.М. Скуратова. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных соединений не превышала 1–2%.

### **Глава III. Синтез, строение и физико-химические свойства комплексных соединений тория с элементами пятой группы**

Для получения гексанитратоторатов одно- и двухвалентных элементов использовали метод изотермической кристаллизации из водного раствора при температуре 290К. Исходные компоненты – тетрагидрат нитрата тория и нитрат соответствующего элемента (K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ , Mg, Co, Ni, Zn, Mn) – растворяли в необходимом стехиометрическом соотношении в дистиллированной воде в химическом стакане объемом 50 мл и помещали в бокс до полного испарения при температуре 290К.

Соединения  $\text{M}^k\text{Th}_{3-k}(\text{PO}_4)_{4-k}$  ( $\text{M}^I - \text{Li, Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs}$ ;  $\text{M}^{II} - \text{Cd, Ca, Sr, Pb}$ ) и  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  получали твердофазной реакцией взаимодействия тетрагидрата нитрата тория, гидрофосфата аммония и нитрата соответствующего элемента. Синтез осуществляли в две стадии в фарфоровом тигле. На первой стадии при температуре  $500^\circ\text{C}$  проводили отжиг нитратов в



течение 3 часов, затем реакционную смесь диспергировали и кальцинировали при температуре 1100–1200°C в течение 24 часов.

Соединения  $M^k\text{Th}_{3-k}(\text{VO}_4)_{4-k}$  ( $M^I$  – Li, Na, Ag, K;  $M^{II}$  – Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba) получали твердофазной реакцией взаимодействия тетрагидрата нитрата тория, ванадата аммония и нитрата соответствующего элемента при температуре 600°C. Производные  $M^I\text{Th}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $M^I$  – Rb, Cs, Tl) получали золь-гель методом. Для этого раствор, содержащий нитрат тория, ванадат аммония и соответствующий нитрат  $M^I\text{NO}_3$ , выпаривали до сухого остатка, который затем прокачивали при температуре 650°C в течение 10 часов.

Таким образом, синтезировано 36 индивидуальных фаз и 12 твёрдых растворов, из которых 5 соединений и все твёрдые растворы получены и исследованы впервые.

### III.1. Двойные нитраты тория с одно- и двухвалентными элементами

Структура рубидий-торий нитрата была расшифрована методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллы  $\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  относятся к моноклинной сингонии: пространственная группа  $P2_1/n$ ;  $a=8.347(1)$  Å,  $b=6.890(1)$  Å,  $c=13.069(1)$  Å,  $\beta=91.88(1)^\circ$ ,  $V=751.2(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{выч}}=3.426\text{г/см}^3$ ,  $Z=2$ ;  $F(000)=700$ .

Основой структуры гексанитратотората рубидия является торий-анионный комплекс состава  $\{\text{Th}(\text{NO}_3)_6\}^{2-}$  (рис. 1).

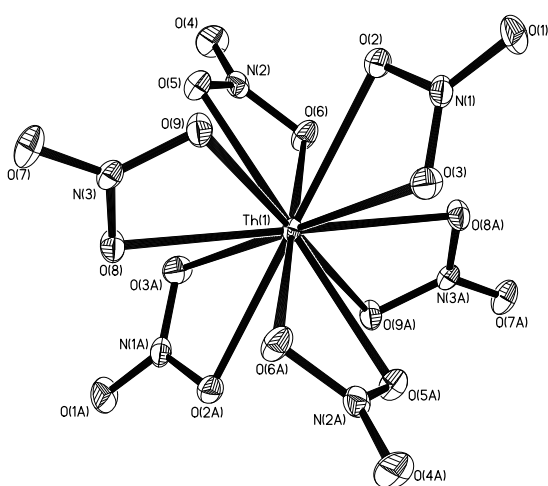


Рис. 1. Строение комплекса  $\{\text{Th}(\text{NO}_3)_6\}^{2-}$

Координационный полиэдр атома тория представляет собой икосаэдр, построенный из двенадцати атомов кислорода треугольных нитратных групп, которые бидентатно координированы на атом тория. Комплексы связаны между собой атомами рубидия (рис. 2а), которые формируют координационные полиэдры в виде искаженных одношапочных октаэдров, образующих димеры по общему ребру. Остальные соединения ряда  $M^I_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  имеют аналогичное строение.

В соединениях  $M^{II}Th(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$  структура гексанитратоторатного комплекса подобна производным  $M_2^{I}Th(NO_3)_6$ . Атомы  $M^{II}$  формируют координационный полиэдр в виде октаэдра, образованного шестью молекулами воды, ещё две молекулы воды входят во вторую координационную сферу атома двухвалентного элемента (рис. 2б). В таблице 1 приведены параметры элементарных ячеек исследованных двойных нитратов тория.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек соединений  $M_{2/k}^{k}Th(NO_3)_6 \cdot nH_2O$

Соединение	Стр. тип	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	Z	V, Å <sup>3</sup>
$(NH_4)_2Th(NO_3)_6$	1	P2 <sub>1</sub> /n	8.314 (6)	6.878 (6)	13.044 (9)	91.43 (8)	2	745.7 (9)
$K_2Th(NO_3)_6$	1	P2 <sub>1</sub> /n	8.230 (3)	6.878 (6)	13.030 (4)	92.70 (5)	2	731.0 (1)
$Rb_2Th(NO_3)_6$	1	P2 <sub>1</sub> /n	8.345 (2)	6.894 (1)	13.084 (1)	91.88 (2)	2	752.4 (2)
$Cs_2Th(NO_3)_6$	1	P2 <sub>1</sub> /n	8.480 (1)	6.900 (5)	12.850 (3)	92.10 (2)	2	751.1 (3)
$MgTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O^*$	2	P2 <sub>1</sub> /c	9.024 (5)	8.726 (8)	13.540 (1)	96.91 (6)	2	1058.0 (1)
$CoTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	2	P2 <sub>1</sub> /c	9.053 (4)	8.694 (4)	13.523 (3)	96.60 (4)	2	1057.3 (5)
$NiTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	2	P2 <sub>1</sub> /c	9.089 (2)	8.728 (2)	13.565 (2)	96.65 (1)	2	1068.8 (2)
$ZnTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	2	P2 <sub>1</sub> /c	9.083 (3)	8.721 (3)	13.554 (3)	96.62 (3)	2	1066.5 (4)
$MnTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	2	P2 <sub>1</sub> /c	9.127 (6)	8.751 (4)	13.628 (5)	96.87 (5)	2	1080.6 (7)

\*Scavnicar, S. The crystal structure of double nitrate octahydrates of thorium and bivalent metals / S. Scavnicar, B. Prodic // Acta Crystallogr. – 1965. – V. 18. – P. 698–702.

1 – структурный тип аммоний-торий нитрата, 2 – структурный тип магний-торий нитрата

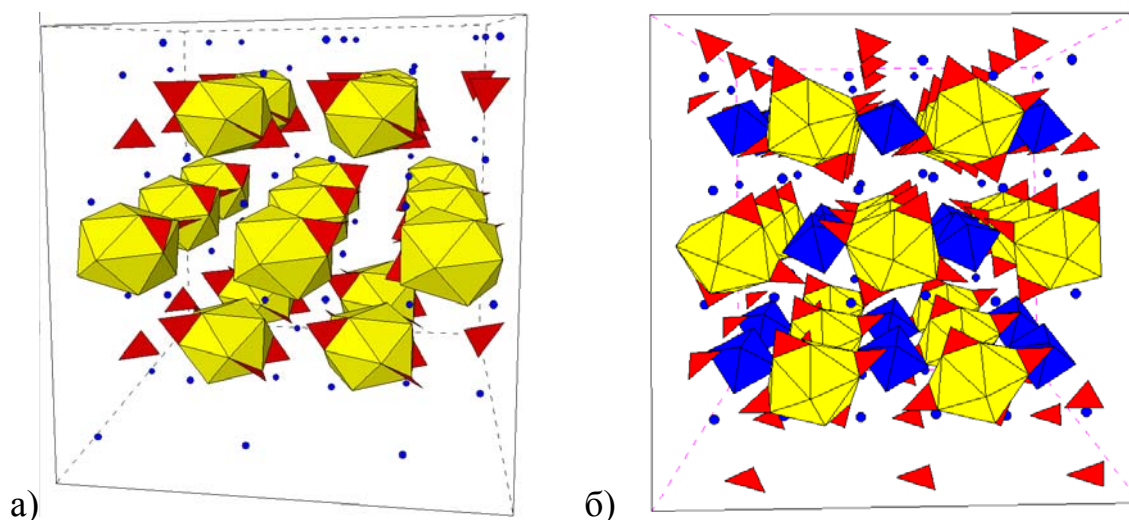


Рис. 2. Кристаллическая структура а)  $M_2^I Th(NO_3)_6$ , б)  $M^{II}Th(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$

В ИК спектрах гексанитратоторатов обнаружены шесть полос поглощения, отвечающих валентным антисимметричным колебаниям групп  $\text{NO}_3^-$ . Этот факт указывает на три кристаллографически неэквивалентные нитратные группы в структуре соединений, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

В ИК спектрах кристаллогидратов наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям молекул воды. В случае соединений магния, марганца и цинка на спектрах разрешились полосы поглощения, соответствующие колебаниям молекул воды первой и второй координационных сфер.

Процессы термораспада соединений изучены методом динамического термического анализа. Распад соединений щелочных металлов проходит в две три стадии с выделением оксидов азота. Термораспад соединений  $\text{M}^{\text{II}}\text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  начинается с дегидратации и продолжается выделением оксидов азота. Вероятно, получение безводных форм этих соединений невозможно из-за малых температурных интервалов их существования. В целом двойные нитраты тория характеризуются низкой термической стабильностью.

Определены энтальпии образования и энтальпии реакций (1) синтеза двойных нитратов тория (табл. 2).

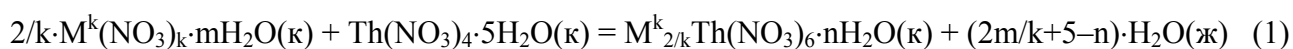


Таблица 2. Стандартные энтальпии образования и синтеза соединений  $\text{M}_{2/k}^k\text{Th}(\text{NO}_3)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $T=298.15\text{K}$ )

Соединение	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f H^\circ_1$ , кДж/моль
$(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ (к)	$-2296 \pm 9$	$27.4 \pm 3.0$
$\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ (к)	$-2576 \pm 9$	$5.4 \pm 2.5$
$\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ (к)	$-2559 \pm 9$	$24.0 \pm 1.5$
$\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ (к)	$-2600 \pm 9$	$3.5 \pm 0.9$
$\text{MgTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к)	$-4753 \pm 9$	$26.0 \pm 0.5$
$\text{MnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к)	$-4503 \pm 10$	–
$\text{CoTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к)	$-4352 \pm 9$	$21.2 \pm 0.5$
$\text{NiTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к)	$-4359 \pm 9$	$20.7 \pm 0.5$
$\text{ZnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к)	$-4422 \pm 9$	$48.9 \pm 0.6$

Как видно из полученных данных, реакции синтеза протекают эндотермично независимо от вида  $M^k$ , поэтому для смещения равновесия в сторону образования гексанитратоторатов необходимо нагревание растворов.

При изучении изоморфизма в тройной системе  $(NH_4)_2Th(NO_3)_6 - K_2Th(NO_3)_6 - Rb_2Th(NO_3)_6$  во всех составах наблюдалось образование твердых растворов. Исключением является только один состав в бинарной системе соединений аммония и калия при мольном соотношении 1:3, в котором установлена невозможность существования гексанитратоторатного комплекса. Как показали рентгеновские исследования, при этом соотношении образуется двухфазная система, представляющая собой эквимольную смесь  $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 4H_2O$  и  $K_3Th(NO_3)_7$ . Таким образом, изученная тройная система вследствие конкурирующих реакций характеризуется ограниченной смесимостью.

На рис. 3 изображена в виде контурной диаграммы проекция на концентрационный треугольник экспериментальной поверхности энтальпии смешения.

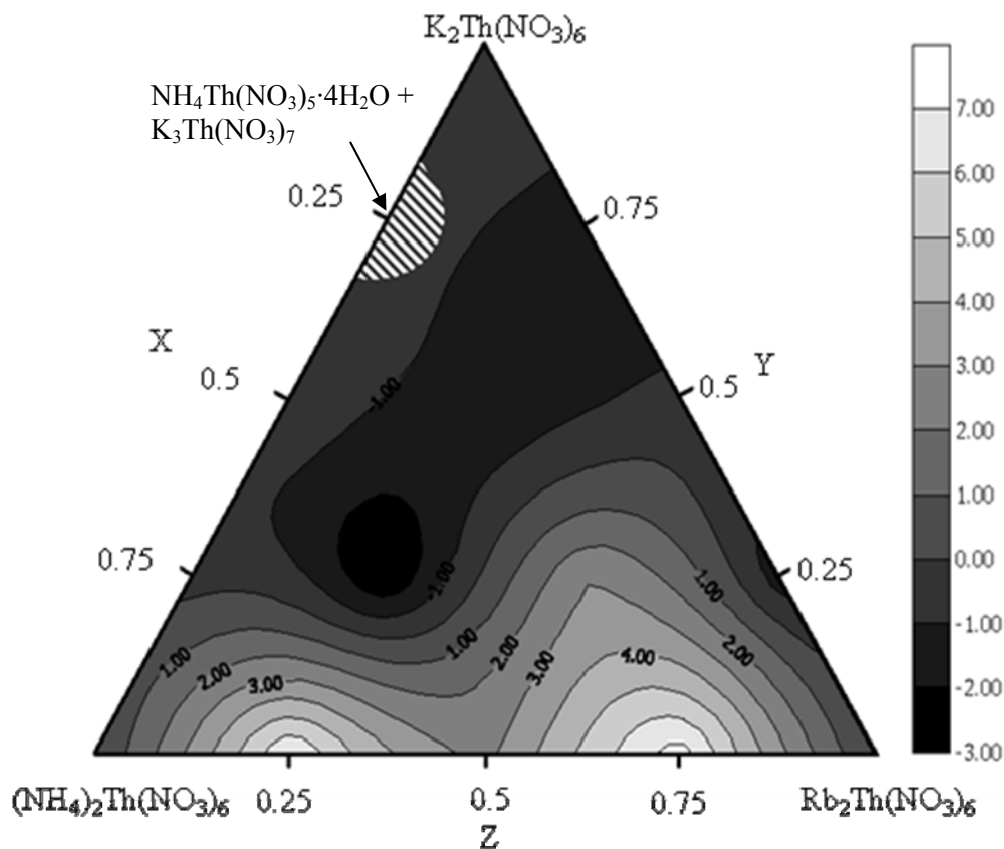


Рис. 3. Проекция поверхности энтальпий смешения для системы  $(NH_4)_2Th(NO_3)_6 - K_2Th(NO_3)_6 - Rb_2Th(NO_3)_6$

### III.2. Двойные фосфаты тория с одно- и двухвалентными элементами

Все двойные фосфаты тория с одновалентными элементами относятся к структурному типу калий-торий фосфата и кристаллизуются в моноклинной сингонии (табл. 3). Структура калий-торий фосфата построена из полиэдров  $\text{ThO}_9$ , связанных по рёбрам. Полиэдры тория соединяются с фосфатными тетраэдрами вершинами и рёбрами, и, таким образом, образуется трёхмерный каркас с каналами, параллельными направлению  $[001]$ . В этих каналах находятся атомы  $\text{M}^I$ , координационные полиэдры которых представляют собой искажённый октаэдр.

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек соединений  $\text{M}^k\text{Th}_{3-k}(\text{PO}_4)_{4-k}$  и  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)$

Соединение	Стр. тип	Пр. гр.	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	Z	V, Å <sup>3</sup>
$\text{LiTh}_2(\text{PO}_4)_3$	3	C2/c	17.405 (5)	6.795 (2)	8.141 (2)	101.03 (2)	4	945.0 (3)
$\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$	3	C2/c	17.598 (9)	6.821 (6)	8.119 (9)	101.03 (7)	4	953.5 (9)
$\text{AgTh}_2(\text{PO}_4)_3$	3	C2/c	17.391 (3)	6.809 (1)	8.144 (2)	100.82 (2)	4	947.3 (2)
$\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3^*$	3	C2/c	17.557 (3)	6.843 (1)	8.127 (2)	101.64 (2)	4	956.4 (2)
$\text{TlTh}_2(\text{PO}_4)_3$	3	C2/c	17.736 (3)	6.899 (2)	8.176 (3)	102.13 (2)	4	978.0 (3)
$\text{RbTh}_2(\text{PO}_4)_3$	3	C2/c	17.718 (4)	6.887 (2)	8.152 (3)	102.12 (3)	4	972.5 (3)
$\text{CsTh}_2(\text{PO}_4)_3$	3	C2/c	17.921 (4)	6.963 (1)	8.174 (2)	102.95 (2)	4	994.1 (2)
$\text{CdTh}(\text{PO}_4)_2$	4	P2 <sub>1</sub> /n	6.688 (1)	6.885 (1)	6.393 (1)	104.27 (2)	2	285.31 (6)
$\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$	4	P2 <sub>1</sub> /n	6.722 (3)	6.923 (2)	6.426 (3)	103.74 (4)	2	290.4 (2)
$\text{SrTh}(\text{PO}_4)_2$	4	P2 <sub>1</sub> /n	6.781 (3)	7.007 (3)	6.499 (3)	103.52 (4)	2	300.2 (2)
$\text{PbTh}(\text{PO}_4)_2$	4	P2 <sub>1</sub> /n	6.8484 (9)	7.075 (1)	6.5690 (9)	103.69 (1)	2	309.24 (6)
$\text{BaTh}(\text{PO}_4)_2^{**}$	5	C2/m	12.8053(7)	5.4400(3)	9.4636(5)	102.247(3)	4	141.14 (2)
$\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)$	6	Pcam	12.879 (4)	10.446 (3)	7.080 (3)	–	2	952.5 (4)

\* Matkovic, B. The crystal structure of potassium dithorium trisphosphate,  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$  / B. Matkovic, B. Prodic, M. Sljukic, S.W. Peterson // Documenta Chemica Yugoslavica. Croatica Chemica Acta. – 1968. – V.40. – P. 147–161.

\*\* Montel, J.-M. X-ray diffraction study of brabantite-monazite solid solutions / J.-M. Montel, J.-L. Devidal, D. Avignant // Chem. Geol. – 2002. – V. 191. – P. 89.

3 – структурный тип калий-торий фосфата, 4 – структурный тип монацита, 5 – структурный тип явапайта, 6 – собственный структурный тип фосфата-дифосфатат тория.

Соединения  $M^{II}Th(PO_4)_2$  ( $M^{II} - Cd, Ca, Sr, Pb$ ) имеют структуру природного минерала брабантита  $CaTh(PO_4)_2$  (частный случай структурного типа монацита  $SePO_4$ ), для которого также характерно каркасное строение. Атомы Th и  $M^{II}$  занимают одну кристаллографическую позицию и формируют координационный полиэдр в виде искажённой трёхшапочной тригональной призмы ( $KЧ=9$ ). Полиэдры  $(M^{II}/Th)O_9$  связаны между собой по рёбрам, а также по рёбрам и вершинам с тетраэдрами  $PO_4$ , которые изолированы друг от друга.

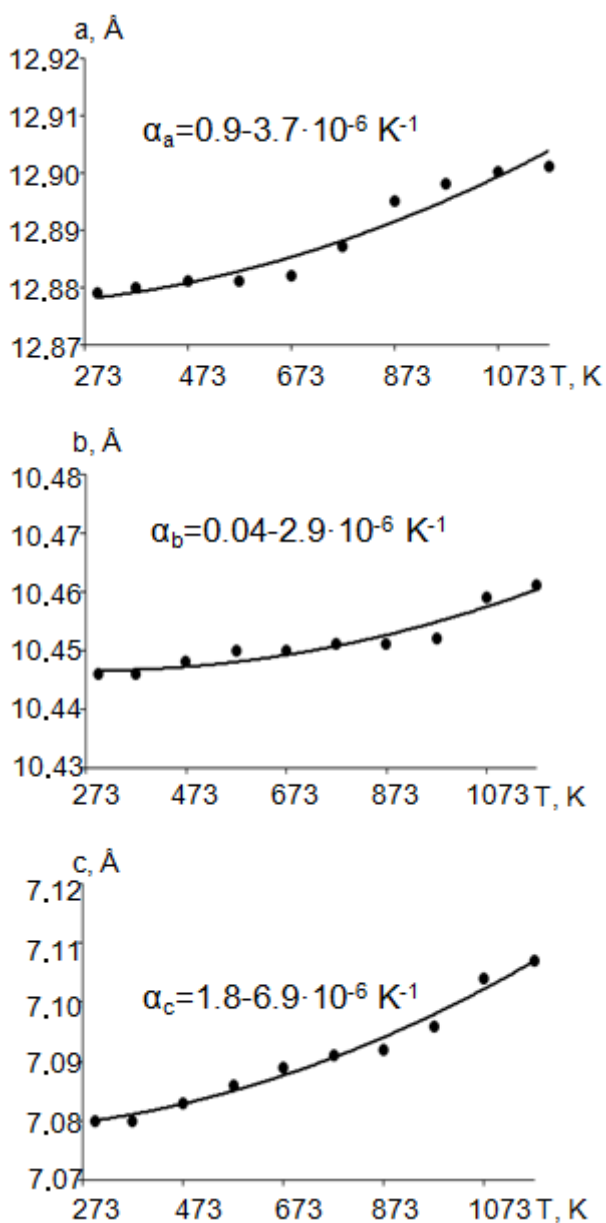


Рис. 4. Зависимости параметров элементарной ячейки  $Th_4(PO_4)_4(P_2O_7)$  от температуры

Соединения  $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$ ,  $KTh_2(PO_4)_3$  и  $CaTh(PO_4)_2$  исследованы методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

Соединения  $KTh_2(PO_4)_3$  и  $CaTh(PO_4)_2$  обладают незначительной анизотропией теплового расширения и относятся к высокорасширяющимся. Угол моноклинности в структуре этих соединений практически не изменяется при повышении температуры. Параметры элементарной ячейки линейно зависят от температуры.

Фосфат-дифосфат тория при 298K обладает значительной анизотропией коэффициентов теплового расширения ( $\alpha_a : \alpha_b : \alpha_c = 22 : 1 : 45$ ), но с ростом температуры происходит их выравнивание ( $\alpha_a : \alpha_b : \alpha_c = 1.2 : 1 : 2.4$  при  $T = 1173K$ ), что приводит к термической стабильности структуры (рис. 4). Наибольшие термические

деформации структура испытывает вдоль кристаллографического направления  $c$ , совпадающего с мостиковыми связями P-O-P пиррофосфатной группы, которые согласно структурным данным обладают наибольшей длиной среди всех связей P-O в данной структуре.

В ИК спектрах фосфатов, содержащих литий, натрия и серебра наблюдается расщепление полос валентных антисимметричных колебаний группы  $PO_4$  вследствие увеличения анигармоничности колебаний фосфатного тетраэдра, что обусловлено более ковалентным характером связи  $M^I-O$ . Из ИК спектров соединений с двухвалентными элементами видно, что они являются функциональными аналогами.

При анализе ИК спектра фосфата-дифосфата тория удалось разграничить полосы поглощения, соответствующие колебаниям фосфатной и пиррофосфатной группировок (рис. 5).

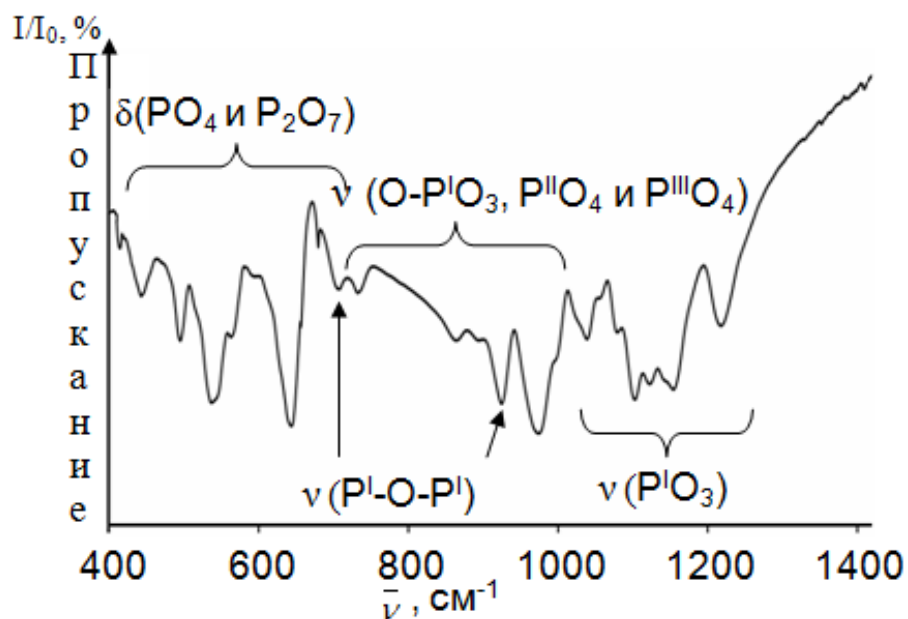


Рис. 5. ИК спектр соединения  $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$

Термический анализ соединений  $M^k Th_{3-k}(PO_4)_{4-k}$  показал, что они стабильны до температуры  $1450^\circ C$  кроме производного  $CsTh_2(PO_4)_3$ , на термограмме которого наблюдается эндотермический эффект при температуре  $1315^\circ C$ , соответствующий необратимому распаду.

### III.3. Двойные ванадаты тория с одно- и двухвалентными элементами

Металл-торий ванадаты кристаллизуются в четырёх структурных типах. Соединения, содержащие Li, Na, Mn, Cd, Ca, Sr, а также  $\beta$ -PbTh(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> относятся к структурному типу циркона (табл. 4). Они имеют каркасное строение, основу которого составляют координационные полиэдры Th и M<sup>k</sup> в виде двойных бисфеноидов (КЧ=8), связанных по общему ребру, при этом они расположены в одной кристаллографической позиции. Тетраэдры VO<sub>4</sub> изолированы друг от друга и связаны с полиэдрами (M<sup>k</sup>/Th)O<sub>8</sub> по вершинам и рёбрам.

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек соединений M<sup>k</sup>Th<sub>3-k</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4-k</sub>.

Соединение	Стр.тип	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	Z	V, Å <sup>3</sup>
LiTh <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7	I4 <sub>1</sub> /amd	7.224(1)	–	6.447(3)	–	2	336.5(2)
NaTh <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7	I4 <sub>1</sub> /amd	7.273(2)	–	6.467(3)	–	2	342.1(2)
AgTh <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8	I4 <sub>1</sub> /a	5.142(2)	–	11.632(9)	–	2	307.5(3)
KTh <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3	C2/c	18.514(4)	7.138(1)	8.059(2)	101.04(1)	4	1045.4(2)
TlTh <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3	C2/c	18.553(5)	7.155(2)	8.075(3)	101.35(3)	4	1050.9(4)
RbTh <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3	C2/c	18.580(5)	7.157(2)	8.069(3)	101.63(3)	4	1050.9(4)
CsTh <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3	C2/c	18.814(3)	7.255(2)	8.145(2)	102.34(2)	4	1086.1(3)
MnTh(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7	I4 <sub>1</sub> /amd	7.084 (1)	–	6.427 (3)	–	2	322.5 (2)
CdTh(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7	I4 <sub>1</sub> /amd	7.164 (3)	–	6.451 (4)	–	2	331.1 (3)
CaTh(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7	I4 <sub>1</sub> /amd	7.245 (3)	–	6.419 (5)	–	2	336.9 (3)
SrTh(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7	I4 <sub>1</sub> /amd	7.344 (6)	–	6.494 (9)	–	2	350.3 (7)
α-PbTh(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	8	I4 <sub>1</sub> /a	5.174 (2)	–	11.898 (8)	–	2	318.5 (3)
β-PbTh(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7	I4 <sub>1</sub> /amd	7.370 (3)	–	6.544 (4)	–	2	355.4 (3)
γ-PbTh(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4	P2 <sub>1</sub> /n	7.046 (1)	7.3089 (6)	6.8066 (4)	105.8 (1)	2	337.29 (8)
BaTh(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4	P2 <sub>1</sub> /n	7.103 (1)	7.358 (1)	6.883 (1)	104.71 (2)	2	347.92 (9)

7 – структурный тип циркона, 8 – структурный тип шеелита.

Производное серебра и α-PbTh(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> имеют структуру минерала шеелита. Она аналогична рассмотренной структуре циркона, но тетраэдры ванадия связаны с полиэдрами (M<sup>k</sup>/Th)O<sub>8</sub> только по вершинам.



Двойные ванадаты тория с калием, таллием, рубидием и цезием кристаллизуются в рассмотренном ранее структурном типе калий-торий ортофосфата.

Барий-торий ванадат и  $\gamma$ -PbTh(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> имеют также рассмотренную ранее структуру минерала монацита. В табл. 4 приведены параметры элементарных ячеек двойных ванадатов тория.

В ИК спектрах двойных ванадатов тория можно выделить два интервала частот, в которых проявляются валентные и деформационные колебания ванадатного тетраэдра (рис. 6). По ширине и количеству линий в спектрах двойные ванадаты тория с одновалентными элементами можно отнести к двум группам. В первую входят соединения со структурой циркона и шеелита, во вторую – калий торий ортофосфата. Причина различий заключается в сайт-симметрии ванадиевого тетраэдра. В структурах циркона и шеелита она соответствует точечной группе C<sub>2v</sub>, все тетраэдры кристаллографически эквивалентны. В структуре калий-торий фосфата два ванадиевых тетраэдра кристаллографически неэквивалентны: один с сайт-симметрией C<sub>2v</sub>, второй – C<sub>1</sub>.

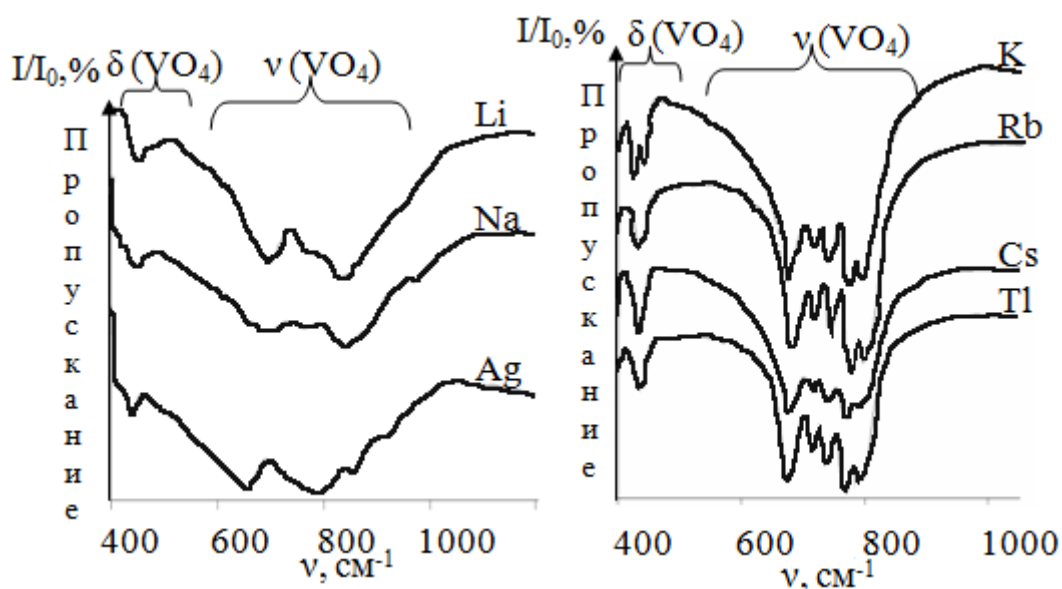
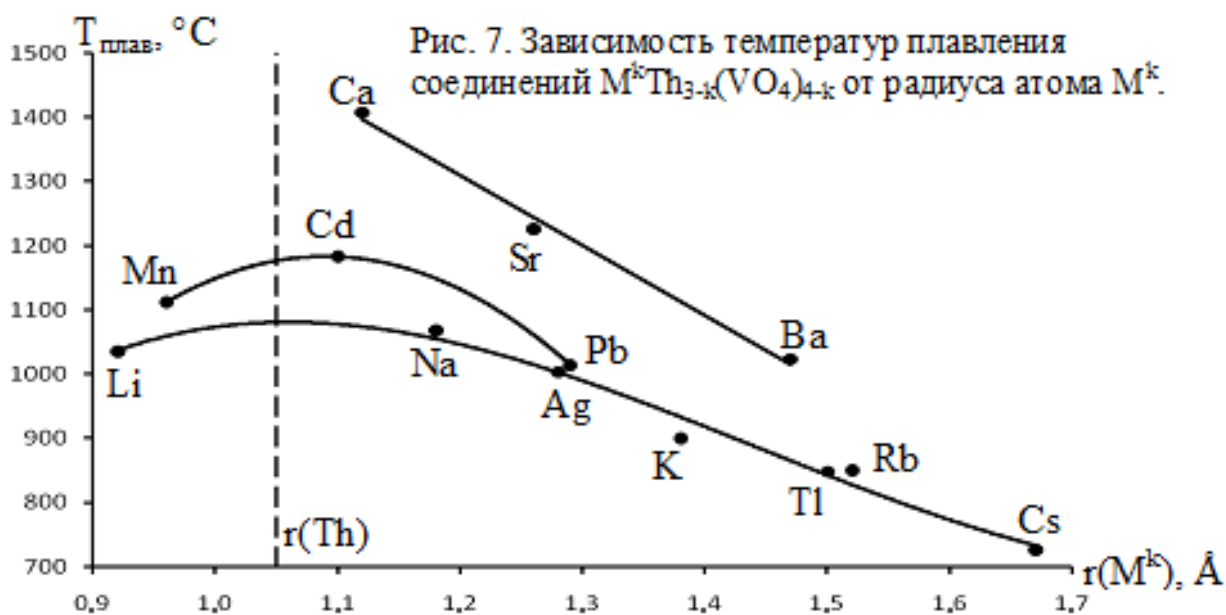


Рис. 6. ИК спектры соединений M<sup>1</sup>Th<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Термический анализ двойных ванадатов тория показал, что они плавятся инконгруэнтно. Анализ температур плавления соединений, содержащих

одновалентные элементы, выявил, что с увеличением разницы радиусов атомов  $M^I$  и Th уменьшается термическая стабильность фаз. Аналогичная зависимость была обнаружена нами и в ряду соединений  $M^{II}Th(VO_4)_2$ , содержащих щелочноземельный металл. Такая же закономерность наблюдается и для соединений  $M^{II}Th(VO_4)_2$ , содержащих d- и p-элементы, образующих самостоятельный ряд (рис. 7).



При изучении соединений состава  $M^{II}Th(VO_4)_2$  методом термического анализа было выявлено, что для производных с крупными атомами  $M^{II}$  (Sr, Pb, Ba) наблюдаются эндотермические эффекты до температуры плавления, связанные с фазовыми переходами. Установлено, что в случае соединения  $\alpha$ - $PbTh(VO_4)_2$  этот эффект при температуре  $909^\circ\text{C}$  связан с необратимым полиморфным переходом в  $\gamma$ -модификацию.

Для установления природы данных переходов и определения коэффициентов теплового расширения соединения  $\beta$ - $PbTh(VO_4)_2$  и  $BaTh(VO_4)_2$  исследованы методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. На графиках зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры не обнаружено видимых аномалий, поэтому можно сделать вывод, что в результате фазовых переходов не наблюдается существенных структурных перестроек.

#### 4. Сравнение структурных характеристик и физико-химических свойств двойных нитратов, фосфатов и ванадатов тория

Для детального установления кристаллохимических границ и выявления всех возможных структурных типов в изученной системе был выполнен сравнительный анализ фазообразования в соединениях, а также проведена их кристаллохимическая классификация (рис. 8).

Из рентгенографических данных изученных соединений видно, что по характеру построения структуры их можно разделить на две большие группы. В первую группу входят двойные нитраты тория, имеющие островную структуру, основой которой является гексанитратоторатный комплекс, во вторую – двойные фосфаты и ванадаты тория, имеющие каркасное строение. Такое кардинальное различие в структурных характеристиках соединений системы  $M_{2/k}^kO - A^V_2O_5 - ThO_2 - H_2O$  является следствием различия стереохимии атомов  $A^V$  (N, P, V).

Атом азота, имея три валентных электрона на 2p подуровне и не обладая d подуровнем, способен формировать координационный полиэдр только в виде треугольника. Функциональная группа  $NO_3$ , обладающая малыми геометрическими размерами (средняя длина связи N-O в соединении  $Rb_2Th(NO_3)_6$  составляет 1.250 Å), позволяет реализовать атому тория его максимальное координационное число 12 и сформировать координационный полиэдр в виде икосаэдра.

Атом фосфора, находясь в фосфатах в  $sp^3$  гибридном состоянии, образует тетраэдр  $PO_4$ . Атом ванадия, имеющий пять валентных электронов на 3d подуровне, в ванадатах также формирует координационный полиэдр в виде тетраэдра  $VO_4$ . Объёмные тетраэдры  $PO_4$  и  $VO_4$  создают большие стерические затруднения, чем плоская группа  $NO_3$ . Кроме этого они обладают и большими размерами: средняя длина связи P-O в  $KTh_2(PO_4)_3$  составляет 1.534 Å, средняя длина связи V-O в  $KTh_2(VO_4)_3$  – 1.724 Å. В результате влияния этих двух факторов в двойных фосфатах и ванадатах атом тория способен реализовать только координационные числа 8÷9.

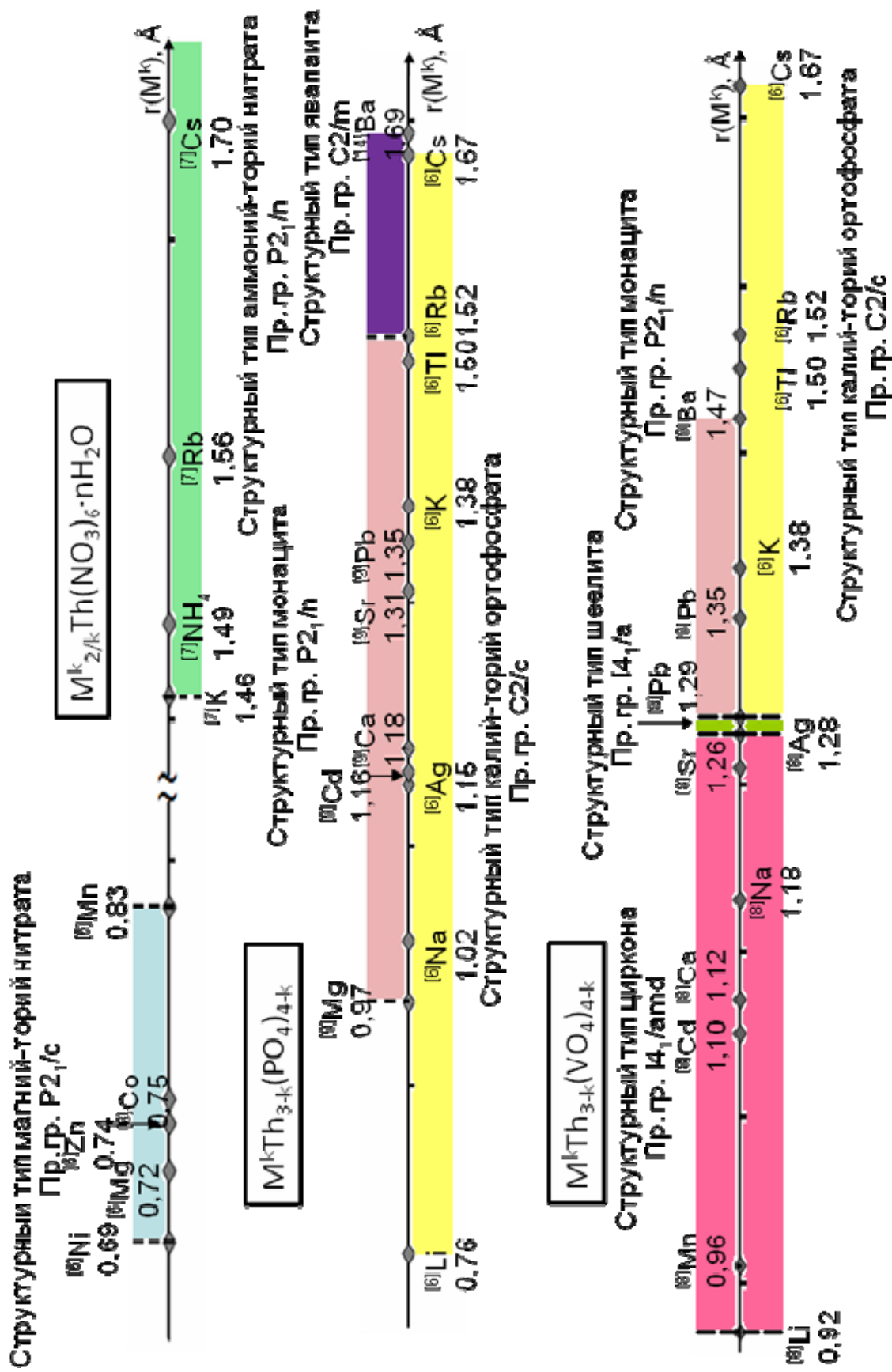


Рис. 8. Кристаллохимическая систематика соединений системы  $M_{2/k}^{k}O - A^V_2O_5 - ThO_2 - H_2O$  ( $A^V = N, P, V$ ).

Двойные нитраты тория способны образовываться только с достаточно крупными  $M^I$ . Все они кристаллизуются в структурном типе аммоний-торий нитрата. В случае двухвалентных элементов границы образуют отрезок 0.69–0.83 Å, причём образуются октагидраты.

Вследствие схожести строения фосфатов и ванадатов целесообразно рассматривать их совместно. Все двойные фосфаты тория и одновалентных элементов кристаллизуются в одном структурном типе калий-торий фосфата. Из двойных ванадатов тория и одновалентных элементов к этому структурному типу относятся только соединения с  $r(M^I) > 1.29$  Å. Двойные ванадаты натрия и лития и ванадаты с малыми  $M^{II}$  имеют структуру циркона, а торий-ванадат серебра и  $\alpha$ -модификация торий-ванадата свинца – шеелита. Все изученные двойные фосфаты с двухвалентными элементами, а также двойные ванадаты с крупными двухвалентными элементами относятся к структурному типу монацита. Барий-торий фосфат имеет структуру минерала явапаита.

При анализе графических зависимостей объёма элементарной ячейки двойных фосфатов и ванадатов от радиуса атома  $M^I$  можно увидеть значительное сходство между этими двумя рядами соединений (рис. 9). Углы наклона прямых сильно отличаются внутри рядов, но при этом близки между семействами, а производные серебра имеют заниженный объём элементарной ячейки по сравнению с остальными соединениями. Неспособность малых одновалентных элементов образовать ванадаты со структурой калий-торий фосфата объясняется большими размерами каналов, в которых находятся атомы  $M^I$ , чем в фосфатах, что связано с большими размерами тетраэдра  $VO_4$  по сравнению с  $PO_4$ . Действительно, объём элементарной ячейки соединений  $M^I Th_2(VO_4)_3$  с  $r(M^I) > 1.29$  Å больше аналогичных им фосфатов примерно на 10%. Именно поэтому при уменьшении радиуса атома  $M^I$  в ряду двойных ванадатов тория наблюдаются два морфотропных перехода.

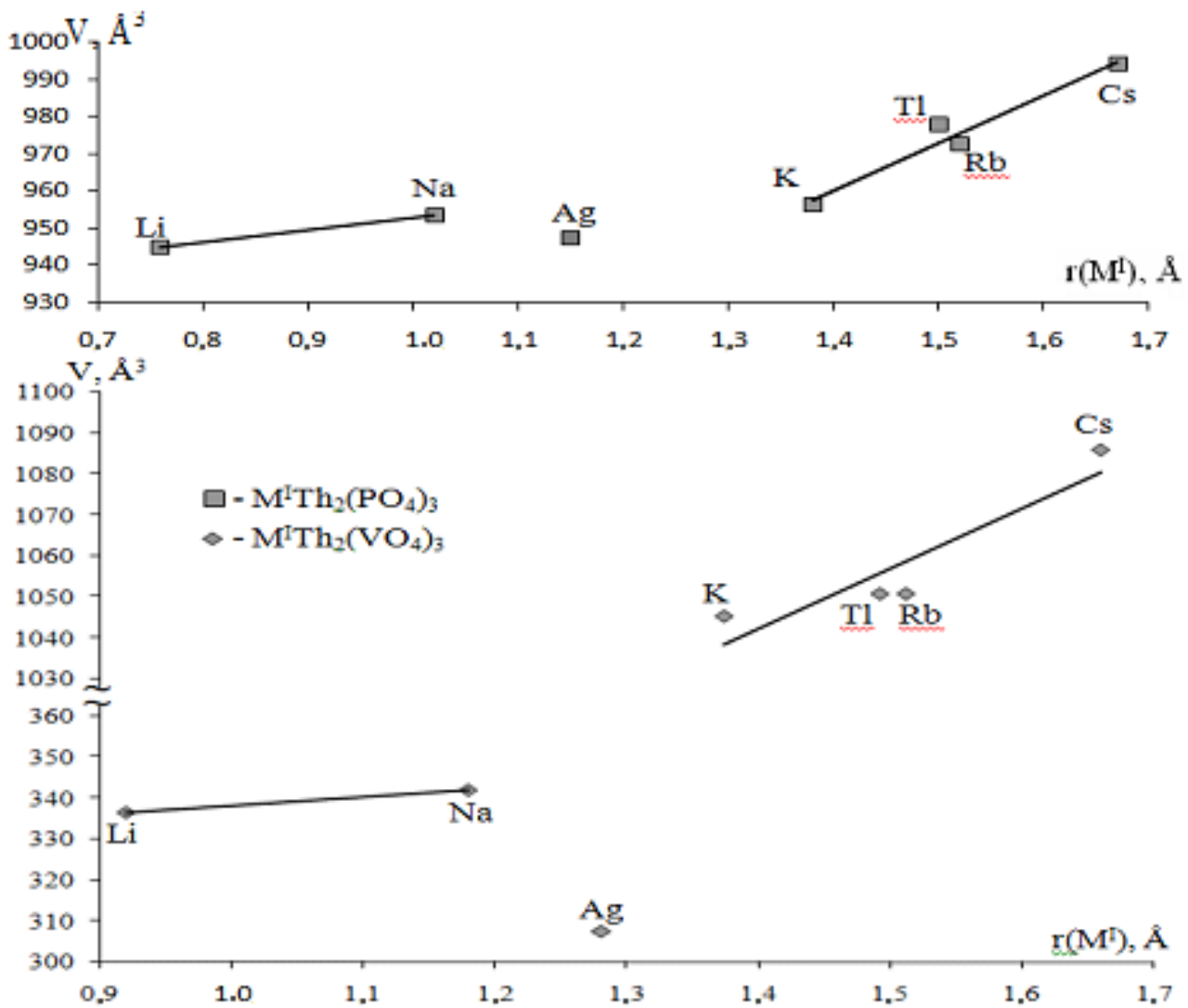


Рис. 9. Зависимость объёма элементарной ячейки соединений  $M^I \text{Th}_2(A^V \text{O}_4)_3$  ( $A^V = \text{P}, \text{V}$ ) от радиуса атома  $M^I$

Аналогично объясняются кристаллохимические закономерности, обнаруженные для фосфатов и ванадатов двухвалентных элементов (рис. 10). Большие размеры монацитового строения в случае ванадатов «комфортны» только для крупных атомов бария и свинца, для меньших атомов  $M^{II}$  происходит образование структур циркона и шеелита. При этом малые размеры элементарных ячеек двойных фосфатов дают возможность образовывать монацитовую структуру и для малых двухвалентных элементов.

Значительное различие в строении двойных нитратов с одной стороны и двойных фосфатов и ванадатов тория с другой ведёт к резкому различию их физико-химических свойств, в первую очередь термической стабильности этих

соединений. Имеющие более рыхлую структуру двойные нитраты необратимо распадаются при низких температурах. Двойные ванадаты тория инконгруэнтно плавятся при температурах  $>700^{\circ}\text{C}$ , причём температура плавления тем выше, чем меньше разность радиусов  $M^k$  и Th. Исходя из выявленных структурных сходств, подобную закономерность можно предположить и для двойных фосфатов тория. Это подтверждается и тем фактом, что среди фосфатов температура распада была определена нами только для производного цезия, ввиду его наименьшей термической стабильности, а среди ванадатов соединение  $\text{CsTh}_2(\text{VO}_4)_3$  также наименее тугоплавко.

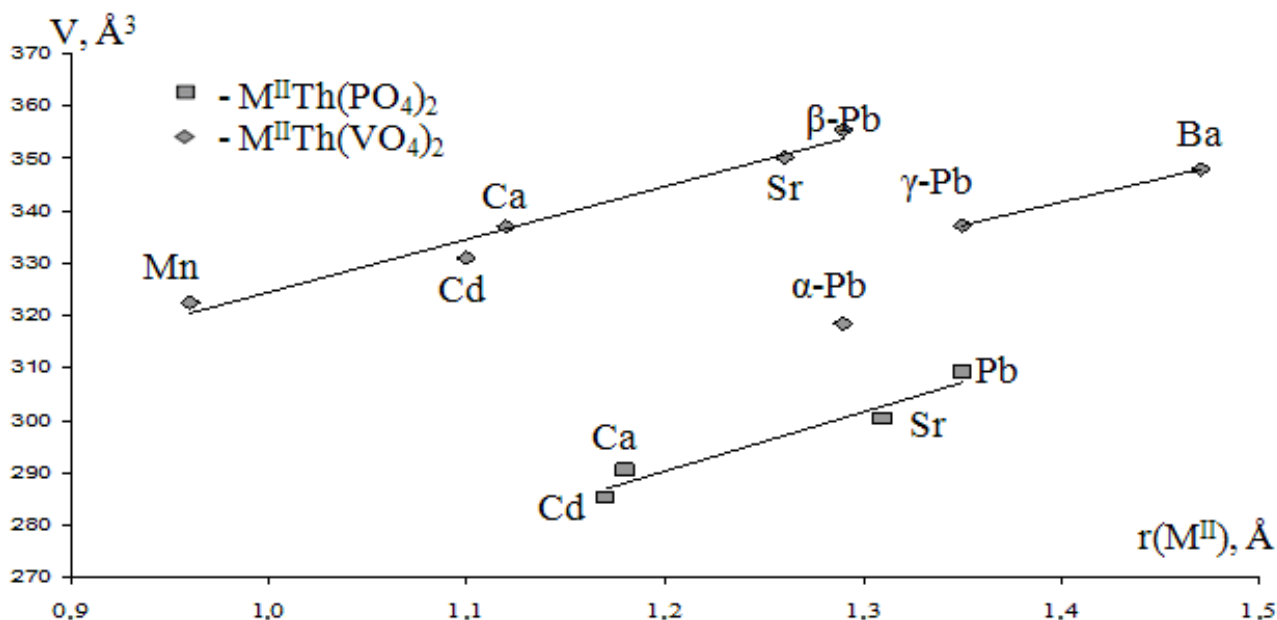


Рис. 10. Зависимость объёма элементарной ячейки соединений  $M^{II}Th(A^V O_4)_2$  ( $A^V = P, V$ ) от радиуса атома  $M^{II}$

Таким образом, в данной диссертационной работе проведён синтез, изучено строение и определены физико-химические характеристики двойных нитратов, фосфатов и ванадатов тория. Полученный экспериментальный материал позволил выполнить поставленные задачи.

## Выводы

1. Разработаны методики синтеза сложных нитратов, фосфатов и ванадатов тория составов  $M^k_{2/k}Th(NO_3)_6 \cdot nH_2O$  ( $M^I$  -  $NH_4$ , K, Rb, Cs,  $n=0$ ;  $M^{II}$  - Mg, Co, Ni, Zn, Mn,  $n=8$ ),  $M^kTh_{3-k}(PO_4)_{4-k}$  ( $M^I$  - Li, Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs;  $M^{II}$  - Cd, Ca, Sr, Pb),  $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$  и  $M^kTh_{3-k}(VO_4)_{4-k}$  ( $M^I$  - Li, Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs;  $M^{II}$  - Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba), твёрдых растворов в системе  $(NH_4)_{2x}K_{2y}Rb_{2z}Th(NO_3)_6$ . Всего синтезировано 36 индивидуальных фаз и 12 твёрдых растворов. Пять соединений получено и описано впервые.

2. Соединения изучены методом рентгенофазового анализа, параметры элементарных ячеек получены аналитическим индицированием. Двойные нитраты имеют островную структуру, основой которой является гексанитратоторатный анионный комплекс. Двойные фосфаты и ванадаты тория имеют каркасное строение, в них, кроме фаз  $M^I Th_2(VO_4)_3$  ( $M^I = K, Rb, Tl, Cs$ ), атомы Th и  $M^k$  занимают одну кристаллографическую позицию. Каркас построен из полиэдров  $ThO_9$  или  $ThO_8$  и тетраэдров  $A^V O_4$ . Соединение  $Rb_2Th(NO_3)_6$  исследовано методом рентгеноструктурного анализа, найдены координаты и тепловые параметры атомов. Установлено, что тип структуры в значительной степени определяет физико-химические свойства соединений. Выполнено сравнение структурных характеристик и физико-химических свойств двойных нитратов, фосфатов и ванадатов тория.

3. Установлены кристаллохимические границы существования исследованных рядов. Двойные нитраты тория с одновалентными элементами образуются при  $r(M^I) \geq 1.46 \text{ \AA}$ , с двухвалентными – при  $0.69 \leq r(M^{II}) \leq 0.83 \text{ \AA}$ . Образование двойных фосфатов возможно со всеми  $M^I$  от лития до цезия. В ряду двойных фосфатов с двухвалентными элементами наблюдается полиморфный переход: соединения с  $0.97 \text{ \AA} \leq r(M^{II}) \leq 1.52 \text{ \AA}$  кристаллизуются в структурном типе монацита,  $BaTh(PO_4)_2$  – в структурном типе явапаита. В рядах двойных ванадатов с одно- и двухвалентными элементами обнаружено по два полиморфных перехода: для соединений  $M^kTh_{3-k}(VO_4)_{4-k}$  с



$0.92 \leq r(M^k) < 1.28 \text{ \AA}$  характерно образование структурного типа циркона, для фаз с  $1.28 \leq r(M^k) \leq 1.29 \text{ \AA}$  – шеелита, для производных с  $r(M^k) > 1.29 \text{ \AA}$  – со структурой калий-торий ортофосфата ( $k=1$ ) или монацита ( $k=2$ ).

4. Методом ИК спектроскопии изучены особенности строения функциональных групп полученных фаз. В спектрах нитратов обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям группы  $\text{NO}_3^-$  и молекул воды (в случае кристаллогидратов). В спектрах двойных фосфатов наблюдается удваивание полос, соответствующих колебаниям фосфатного тетраэдра, по причине наличия двух кристаллографически неэквивалентных атомов фосфора. Вид ИК спектров двойных ванадатов с одновалентными элементами в большой степени определяется сайт-симметрией ванадатного тетраэдра. В спектрах  $M^{\text{II}}\text{Th}(A^{\text{V}}\text{O}_4)_2$  ( $A^{\text{V}} = \text{P}, \text{V}$ ) полосы поглощения сильно уширены из-за достаточно плотноупакованной каркасной структуры.

5. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной рентгенографии изучены процессы, протекающие при нагревании исследованных соединений. Двойные нитраты распадаются с выделением оксидов азота и воды (в случае кристаллогидратов). Двойные фосфаты обладают высокой термической стабильностью, температура термораспада найдена только для соединения  $\text{CsTh}_2(\text{PO}_4)_3$ . Двойные ванадаты инконгруэнтно плавятся, температура плавления тем выше, чем меньше разница радиусов атомов  $M^k$  и Th. Определены коэффициенты теплового расширения для соединений  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ ,  $\beta\text{-PbTh}(\text{VO}_4)_2$  и  $\text{BaTh}(\text{VO}_4)_2$ . Обнаружены фазовые переходы для соединений  $\beta\text{-PbTh}(\text{VO}_4)_2$  и  $\text{BaTh}(\text{VO}_4)_2$ .

6. Изучен изоморфизм в системе  $(\text{NH}_4)_{2x}\text{K}_{2y}\text{Rb}_{2z}\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  методами рентгенографии, ИК спектроскопии и адиабатической реакционной калориметрии. Показано, что в исследуемой тройной системе наблюдается ограниченная смесимость в твердой фазе и установлена невозможность существования гексанитратоторатного комплекса при 298.15 К в бинарной системе  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6 - \text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  при мольном соотношении 1:3.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Черноруков, Н.Г. Синтез, кристаллическая структура и термический анализ гексанитратотората рубидия / Н.Г. Черноруков, Ю.Н. Михайлов, А.В. Князев, А.С. Канищева, **А.А. Сазонов**, Е.В. Власова // Координационная химия. - 2007. - Т. 33, №2. - С.151-154.
2. Князев, А.В. Исследование гексанитратоторатов одновалентных катионов / А.В. Князев, **А.А. Сазонов**, Н.Ю. Кузнецова // Радиохимия. - 2008. - Т.50, №4. - С.301-302.
3. Черноруков, Н.Г. Изоморфизм в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  -  $\text{K}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  -  $\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$  / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **А.А. Сазонов** // Журнал неорганической химии. - 2009. - Т.54, №7. - С. 1066-1071.
4. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и физико-химические свойства гексанитратоторатов двухвалентных элементов / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **А.А. Сазонов** // Радиохимия. - 2009. - Т.51, №5. - С. 385-387.
5. Князев, А.В. Синтез и исследование соединений с общей формулой  $\text{M}^{\text{I}}\text{Th}_2(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{I}}$  – Li, Na, Ag, K, Rb, Cs, Tl) / А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, **А.А. Сазонов**, И.В. Ладёнков // Радиохимия. - 2011. Т.53, №1, С. 132-135.
6. Knyazev, A.V. / A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, E.V. Vlasova, R.A. Vlasov, T.A. Gur'eva, A.V. Ershova, Yu.S. Sazhina, **A.A. Sazonov**, D.V. Baranov // 15<sup>th</sup> Radiochemical Conference. Marianske Lazne. Czech Republic. 23-28 april 2006. P.191.
7. Князев, А.В. Синтез и исследование гексанитратоторатов одно- и двухвалентных металлов / А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, **А.А. Сазонов** // Пятая Российская конференция по радиохимии “Радиохимия-2006”. Дубна. - 23-27 октября 2006. - С.65-66.
8. Chernorukov, N.G. Crystal chemistry of uranium and thorium compounds / N.G. Chernorukov, A.V. Knyazev, E.V. Vlasova, **A.A. Sazonov** // Crystal Chemistry and Diffraction Studies of Minerals - 2007. Miass. Russia. - 2-6 july 2007. - P.67-68.
9. Князев, А.В. Термодинамические свойства уран- и торийсодержащих соединений / А.В. Князев, З.С. Дашкина, **А.А. Сазонов**, И.В. Ладёнков // Современные проблемы термодинамики и теплофизики. Новосибирск.-1-3 декабря 2009. С.135-136.
10. Knyazev, A.V. Chemical thermodynamics of uranium compounds and phases for immobilization of radionuclides / A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, **A.A. Sazonov**, N.Yu. Kuznetsova, E.N. Bulanov, I.V. Ladenkov // 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT-2010. Tsukuba. Japan. 31 July – 6 August 2010. P.291.