

На правах рукописи

РГБ 02

КНЯЗЕВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ ДЕН :

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УРАНОВАНАДАТОВ ОДНО-, ДВУХ- И
ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.01 — неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород, 2000

Работа выполнена на кафедре строения вещества химического факультета
Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Черноуков Н.Г.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Еллиев Ю.Е.

доктор химических наук

Скрипачев И.В.

Ведущая организация: Нижегородский государственный технический
университет, кафедра общей и неорганической химии (г.Нижний Новгород).

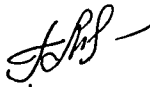
Защита состоится «30» ноябре 2000 г. в 10⁰⁰ час.

на заседании диссертационного совета Д 063.77.01 по химическим наукам
в Нижегородском государственном университете им. Н.И.Лобачевского
(г. Н.Новгород, 603600, пр. Гагарина, 23, корп. 2).

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

Автореферат разослан «16» октябре 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н., доцент



Лизунова Г.М.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Разработка и создание надежных и универсальных методов синтеза химических веществ является одной из задач современной химической науки. Не менее важным является всестороннее изучение строения и свойств полученных соединений с целью их идентификации и прогнозирования возможных областей практического применения.

Уранованадаты различных металлов принадлежат к обширному классу неорганических соединений с общей формулой $A_{1/k}^k B^V UO_6 \cdot nH_2O$ ($A_{1/k}^k$ – одно-, двух-, трехвалентные металлы, B^V –элементы пятой группы периодической системы Д.И. Менделеева). Некоторые представители уранованадатов являются синтетическими аналогами природных соединений урана (например, $KVUO_6 \cdot nH_2O$ – карнотит, $Ca(VUO_6)_2 \cdot 8H_2O$ – тюямунит, $Pb(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$ – кюрьенит, $Ba(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$ – франсвиллит и т.д.). В связи с этим исследование данного класса соединений представляет несомненный научный и практический интерес. К моменту выполнения настоящей работы их изучению было посвящено значительное количество публикаций. Однако, они относились, главным образом, к производным щелочных и щелочноземельных металлов. Публикации о соединениях d- переходных металлов крайне малочисленны и содержали в основном структурные данные. Информация о получении уранованадатов f- элементов в литературе отсутствовала.

В этой связи задача изучения условий синтеза и его термодинамическое описание, систематическое и комплексное исследование как ранее известных, так и впервые полученных соединений ряда является весьма актуальной. Решение этой задачи способствует выявлению взаимосвязей в цепочке состав→структура→свойства в ряду рассматриваемых соединений.

Цели работы состояли в:

- 1.разработке методик синтеза уранованадатов различных металлов;

2. исследовании соединений методами рентгенофазового, ИК – спектроскопического и термического анализа с целью установления их физико – химических характеристик;
3. выяснении закономерностей структурообразования в ряду $A_{1/k}^k VUO_6 \cdot nH_2O$ при варьировании в соединениях элемента A^k ;
4. определении стандартных термодинамических функций при $T=298.15$ К уранованадатов d- и f- переходных металлов.

Научная новизна работы.

Диссертационная работа представляет собой комплексное исследование соединений ряда $A_{1/k}^k VUO_6 \cdot nH_2O$ (A^k – одно-, двух-, трехвалентные металлы). В результате ее выполнения разработаны оптимальные методики синтеза, позволившие получить образцы соединений данного ряда с высокой степенью кристалличности. Во всех системах $A_{1/k}^k VUO_6 - H_2O$ получены соединения в максимально широком диапазоне гидратных чисел, а также безводные соединения. Проведено их рентгенофазовое, ИК спектральное, термическое исследование. Соединения $HVUO_6 \cdot 2H_2O$, $AgVUO_6 \cdot H_2O$, $LiVUO_6 \cdot 4H_2O$, $Fe(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(VUO_6)_2 \cdot 9H_2O$, $Zn(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$, $Cd(VUO_6)_2 \cdot 8H_2O$, $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ ($A^{III} - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$), а также низководные и безводные фазы производных аммония, свинца, d- и f- переходных элементов выделены и идентифицированы впервые.

На основании полученных данных о строении синтезированных соединений и обобщения сведений, имеющих в литературе, проведено рассмотрение закономерностей структурообразования в ряду $A_{1/k}^k VUO_6 \cdot nH_2O$ и кристаллохимическая систематика его представителей с различными межслоевыми атомами.

Изучено состояние воды в структуре соединений и определены состав и рентгенографические характеристики кристаллогидратов, образование которых возможно в системах $A_{1/k}^k VUO_6 - H_2O$. Установлены пределы термической устойчивости полученных соединений. Для двадцати пяти соединений по

результатам калориметрических измерений впервые определены стандартные энтальпии образования при $T=298.15$ К. Для пированадата уранила, уранованадиевой кислоты, соединений кобальта и лития определена энтропия и функция Гиббса образования, что позволило рассчитать все термодинамические функции исследуемых соединений и реакций их синтеза.

Практическое значение выполненной работы.

Получены новые химические соединения, пополняющие круг объектов современной неорганической химии, по реакциям, моделирующим процессы протекающие в литосфере и гидросфере Земли. Сведения об исследуемых соединениях могут быть использованы при решении различных радиохимических задач: в разработке процессов извлечения урана из природного сырья, переработке урансодержащих отходов ядерного топливного цикла, описания минеральных равновесий с участием урана естественного и техногенного происхождения и процессов его миграции в природных условиях.

Приведенный в диссертации экспериментальный материал по рентгенографическим, ИК спектроскопическим, термическим и термодинамическим характеристикам уранованадатов d- и f- переходных элементов и установленные в работе количественные закономерности могут быть включены в соответствующие справочные издания и учебные пособия по неорганической химии и химической термодинамике.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на трех международных (Aachen – 1997, Baden – Baden – 1997, Bratislava -2000) и четырех Всероссийских (Дмитровград – 1997, Черногловка – 1998, 2000, Москва - 2000) конференциях по радиохимии и кристаллохимии. Отдельные результаты работы докладывались на конференциях молодых ученых (Екатеринбург – 1997), (Дзержинск – 1997 - 1999), (Нижний Новгород – 1996 - 2000), (Ярославль – 1999).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 8 статей в Журнале неорганической химии, Журнале общей химии, Журнале физической химии и Радиохимии.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа изложена на 143 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 85 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов, и приложения. В работе содержатся 32 рисунка и 29 таблиц, а также 8 таблиц в приложении.

Основное содержание работы

ГЛАВА I. Синтез, строение, физико-химические свойства уранованадатов (обзор литературы).

В этой главе критически рассмотрены и систематизированы имеющиеся в литературе данные о синтезе, структуре, рентгенофазовому анализу, а также термическим и термодинамическим свойствах уранованадатов различных металлов. На основании материала изложенного в литературе можно прийти к следующим выводам:

1. Соединения ряда $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ исследованы не полностью несмотря на то, что известны с середины девятнадцатого века. Имеющаяся в литературе научная информация неравноценна с точки зрения полноты и глубины исследования. В одних случаях имеются полные рентгеноструктурные данные, в других лишь упоминание о возможности получения.
2. В литературе даже не обсуждалась возможность существования индивидуальных фаз уранованадатов лантаноидов и иттрия.
3. Условия синтеза уранованадатов, в особенности двухвалентных металлов, изучены недостаточно для того, чтобы получать образцы с высокой степенью кристалличности, соответствующей стехиометрии и чистоты, для использования их в физико-химических исследованиях.

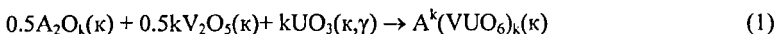
4. Практически не исследована роль воды в формировании структуры соединений. Не представительна информация о возможных промежуточных кристаллогидратах как индивидуальных фазах.
5. В литературе не рассматривались кристаллохимические, термодинамические или какие-либо другие критерии, определяющие возможность существования индивидуальных фаз.
6. Практическое использование соединений предполагает знание основных термодинамических величин, однако, термодинамические свойства соединений данного ряда представлены лишь в некоторых публикациях и для незначительного числа соединений.

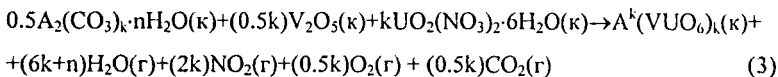
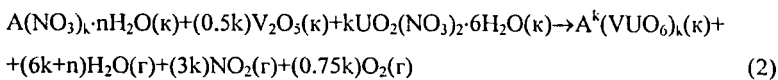
С учетом вышеизложенного, в настоящей диссертационной работе поставлена задача изучения всех этих вопросов с целью выявления кристаллического и функционального строения, а также исследования термодинамических свойств соединений, относящихся к семейству $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$.

Глава II. Аппаратура, реактивы, методики синтеза и результаты исследования уранованадатов одно-, двух- и трехвалентных металлов

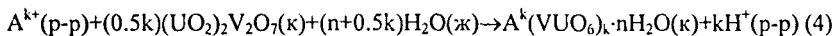
Синтез соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ проводили, используя три различных метода: а) реакции в твердой фазе; б) реакции в гидротермальных условиях; с) реакции ионного обмена.

По первой методике получали уранованадаты щелочных металлов, кроме соединения лития, а также уранованадаты серебра, таллия и бария (реакции 1-3) и пированадат уранила. Исходные реактивы UO_3 (или нитрат уранила), NH_4VO_3 (или оксид ванадия) и нитрат (карбонат) соответствующего металла смешивали в необходимом атомном соотношении и растирали в агатовой ступке. Полученную шихту высушивали при $200^\circ C$ и прокаливали на воздухе при $500^\circ C$ в течение 8 часов для разложения исходных нитратов (карбонатов). Образовавшуюся смесь оксидов растирали и окончательно прокаливали при $650^\circ C$.

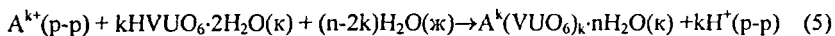




По второй методике получали уранованадаты лития, аммония, щелочноземельных, d- переходных металлов и уранованадиевую кислоту (реакция 4). Синтез осуществляли путём взаимодействия кристаллического пированадата уранила с насыщенным водным раствором нитрата (pH=3) соответствующего металла (в случае уранованадиевой кислоты с раствором азотной кислоты (pH=3)) в герметичном реакторе с коэффициентом заполнения 50% при T=180⁰С в течение суток.



По третьей методике получали уранованадаты трехвалентных металлов (реакция 5). Синтез осуществляли взаимодействием кристаллического соединения $nVUO_6 \cdot 2H_2O$ с 0.1M водным раствором нитратов соответствующих металлов в закрытой ампуле при температуре 80⁰С в течение суток с последующей перекристаллизацией полученного соединения в гидротермальных условиях в герметичном реакторе с коэффициентом заполнения 50% при температуре 150⁰С в течение суток.



Элементный состав синтезированных соединений определяли с помощью электронного микроскопа SEM 515 фирмы PHILIPS, оснащенного энергодисперсионным анализатором EDAX 9900. Точность определения составляла 2-5 атомных %. Химический анализ объектов исследования на содержание отдельных элементов проводили в соответствии с известными методиками. Содержание воды в кристаллогидратах, выделенных в индивидуальном виде, определяли весовым методом, прокаливая образцы массой 0.2-0.4 г в бюксах при 500-600⁰С в течение двух часов. Рентгенограммы порошкообразных образцов синтезированных соединений записывали с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 (излуче-

ние CuK_α , никелевый фильтр, сцинтилляционный счетчик) в области углов 2θ : 7-80°. Для предотвращения процессов дегидратации-гидратации во время съемки рентгенограмм образцы покрывали пленкой из цапон-лака. Для контроля фазовых переходов в образцах в интервале 20-450°C использовали термостатируемую нагревательную приставку. ИК-спектры соединений записывали с помощью Фурье- спектрометра IFS-113v фирмы Bruker и спектрофотометра Specord – M80 в диапазоне волновых чисел 4000-400 см^{-1} в кюветках, изготовленных из бромида калия. Исследуемые образцы готовили в виде тонкодисперсных взвесей в вазелиновом масле, которое одновременно выполняло и роль внутреннего стандарта. Для определения гидратного числа в кристаллогидратах, образование которых возможно в системах $\text{A}^k(\text{VUO}_6)_k - \text{H}_2\text{O}$, использовали динамический и статический методы. Исследование в динамических условиях проводили с помощью дериватографа системы PAULIK-PAULIK-ERDEY в атмосфере воздуха. Регистрировали термогравиметрическую, дифференциально-термическую и дифференциально-термогравиметрическую кривые. Статический метод заключался в выдерживании образца в вертикальной трубчатой печи при заданной температуре (интервал 30-500°C, воздушная атмосфера, терморегулятор ВРТ-2) до постоянной массы. Тигель с исследуемым образцом через проволочную подвеску был соединен с коромыслом весов ВЛА-200г.

Экспериментальный термохимический материал получен с использованием адиабатического калориметра конструкции С.М.Скуратова. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпии реакции, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.0-2.0%. Теплоемкость (C_p) измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре.

Глава III. Термодинамические аспекты синтеза, строение и закономерности структурообразования соединений ряда $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ (A^k - одно-, двух- и трехвалентные металлы).

Данная глава диссертации посвящена анализу и систематизации полученных результатов исследования соединений морфотропного ряда $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ (A^k - одно-, двух- и трехвалентные металлы).

Проведенное исследование показало, что в соединениях $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ в роли элемента A^k могут выступать практически все одно-, двух- и трехвалентные металлы. В работе представлено 36 систем (табл.1), то есть треть от всего имеющегося числа элементов в таблице Д.И.Менделеева может входить в катионную позицию соединений данного морфотропного ряда. При этом следует отметить, что несмотря на различие кристаллохимических характеристик элементов A^k , их производные в своём строении и свойствах обнаруживают все же больше подобия, чем различий.

Анализ литературных данных и полученные нами результаты свидетельствует о том, что в полном согласии с известными кристаллохимическими закономерностями наиболее высокозарядный катион урана определяет основную структурный мотив кристаллической постройки соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$. В связи с тем, что уран в указанных соединениях находится в шестивалентном состоянии, в котором он склонен к образованию группировки UO_2^{2+} (ион уранила), характерной особенностью строения полученных соединений является наличие выраженного слоистого мотива (рис.1а). Состав слоёв может быть представлен формулой $[VUO_6]^{n-2\infty}$ (рис.1б). Кислородными координационными полиэдрами урана являются пентагональными бипирамиды UO_7 , которые соединены в димеры U_2O_{12} по общему ребру. С аксиальными атомами кислорода уран имеет связи повышенной кратности. Координационными полиэдрами атомов ванадия являются квадратные пирамиды VO_5 , образующие димеры $(V_2O_8^{6-})$. Аксиальные связи V-O укорочены и направлены в межслоевое пространство. В межслоевом пространстве кристаллической структуры расположены катионы различных металлов и молекулы кристаллизационной воды (рис.1а).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек соединений с общей формулой $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	V, Å ³
HVUO ₆ · 2H ₂ O	11.992(9)	8.096(9)	17.931(9)	-	1740.9(9)
LiVUO ₆ · 4H ₂ O	10.211(9)	8.516(9)	32.384(9)	-	2816(9)
AgVUO ₆	10.414(3)	8.351(2)	5.893(2)	100.66(3)	503.7(2)
NaVUO ₆	10.402(5)	8.322(5)	6.031(2)	100.23(5)	513.8(3)
NaVUO ₆ · 2H ₂ O	10.431(2)	8.356(2)	32.185(6)	-	2805(1)
NH ₄ VUO ₆	10.555(4)	8.414(2)	6.973(5)	106.38(5)	594.2(4)
NH ₄ VUO ₆ · 2H ₂ O	10.425(3)	8.425(3)	26.686(9)	-	2669(9)
KVUO ₆	10.465(4)	8.394(3)	6.592(2)	104.10(3)	561.6(3)
KVUO ₆ · 2H ₂ O	10.432(7)	8.395(6)	6.588(5)	104.13(5)	559.5(3)
RbVUO ₆	10.463(3)	8.390(2)	6.922(3)	105.84(5)	584.6(3)
CsVUO ₆	10.497(3)	8.451(5)	7.295(1)	106.10(2)	621.8(3)
TlVUO ₆	10.461(2)	8.402(2)	6.805(2)	105.44(2)	576.5(1)
Mg(VUO ₆) ₂ · 5H ₂ O	10.591(1)	8.230(1)	15.568(2)	-	1357.0(2)
Ca(VUO ₆) ₂ · 5H ₂ O	10.631(2)	8.362(2)	16.062(3)	-	1427.2(5)
Sr(VUO ₆) ₂ · 5H ₂ O	10.323(3)	8.520(2)	16.253(2)	-	1428.8(7)
Pb(VUO ₆) ₂ · 5H ₂ O	10.405(4)	8.471(2)	16.341(2)	-	1439.4(5)
Ba(VUO ₆) ₂ · 5H ₂ O	10.593(3)	8.440(2)	16.602(2)	-	1483.7(6)
Mn(VUO ₆) ₂ · 4H ₂ O	10.603(2)	8.266(1)	15.510(2)	-	1359.2(2)
Fe(VUO ₆) ₂ · 4H ₂ O	10.601(3)	8.238(3)	15.373(2)	-	1342.5(4)
Co(VUO ₆) ₂ · 4H ₂ O	10.603(3)	8.241(2)	15.281(2)	-	1335.2(4)
Ni(VUO ₆) ₂ · 4H ₂ O	10.591(1)	8.230(1)	15.089(2)	-	1315.2(2)
Cu(VUO ₆) ₂ · 9H ₂ O	10.483(7)	8.255(5)	15.784(1)	90.82(5)	1365.9(9)
Zn(VUO ₆) ₂ · 5H ₂ O	10.599(3)	8.239(2)	15.281(4)	-	1334.4(6)
Cd(VUO ₆) ₂ · 8H ₂ O	10.536(6)	8.245(3)	15.855(7)	-	1377.3(9)
Y(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.379(3)	8.418(2)	18.599(7)	101.16(3)	1594.3(7)
La(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.408(4)	8.305(2)	19.329(5)	102.34(2)	1632.1(7)
Ce(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.427(4)	8.336(3)	19.273(6)	99.54(3)	1652.1(6)
Pr(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.440(6)	8.211(3)	19.643(8)	100.03(5)	1658.1(9)
Nd(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.347(7)	8.488(8)	19.139(9)	100.80(4)	1651.0(9)
Sm(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.681(6)	8.669(5)	19.014(7)	100.38(7)	1726.1(9)
Eu(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.459(3)	8.549(2)	19.077(3)	101.52(2)	1671.2(5)
Gd(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.610(4)	8.124(2)	19.023(3)	101.27(2)	1608.1(6)
Tb(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.541(3)	8.260(3)	18.899(5)	101.23(2)	1613.9(6)
Dy(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.772(3)	8.244(3)	19.021(4)	103.65(3)	1641.5(6)
Ho(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.404(9)	8.360(9)	18.324(9)	100.97(8)	1564.6(9)
Er(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.815(9)	8.448(9)	19.258(9)	101.15(9)	1726.3(9)
Tm(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.416(4)	8.882(4)	18.682(9)	101.86(4)	1691.5(9)
Yb(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.540(4)	8.561(3)	17.902(9)	101.34(5)	1583.8(9)
Lu(VUO ₆) ₃ · 10H ₂ O	10.881(3)	8.400(4)	18.498(6)	101.59(3)	1656.3(8)

жирным шрифтом выделены соединения, полученные впервые

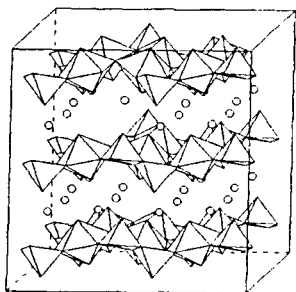


Рис1а. Кристаллическая структура уранованадатов

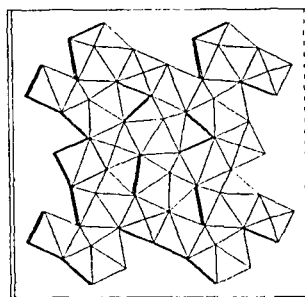


Рис1б. Строение слоя уранованадатов. Проекция на плоскость [001]

Природа межслоевого атома, его заряд, размер, электронное строение и энергетические характеристики обуславливают различия в строении соединений, проявляющиеся во взаимном расположении слоёв друг относительно друга и в количестве кристаллизационной воды способной разместиться в кристаллической структуре.

Строение уранованадатов одновалентных металлов

Особого внимание в группе одновалентных уранованадатов уделено уранованадиевой кислоте ($HVUO_6 \cdot 2H_2O$), которая является слабой твердой кислотой. Данное соединение синтезировали путем гидротермальной обработки пированадата уранила. Возможность его образования из $(UO_2)_2V_2O_7$ существенно обусловлена подобием координационных полиэдров ванадия и урана и принципов их компоновки в кристаллической структуре обоих соединений (рис.2). Для доказательства наличия в структуре соединения протогенных атомов водорода проводили её прогрессивное рН - метрическое титрование. Атом водорода прочно удерживается в межслоевом пространстве за счет ковалентных связей с аксиальными атомами кислорода ванадиевого полиэдра (рис.2). На основе рентгенографических данных можно сделать вывод, что строение этого соединения несколько отличается от производных одновалентных металлов, главным образом в длинах экваториальных связей U-O и V-O и размерах слоевой сетки.

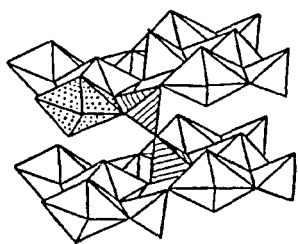
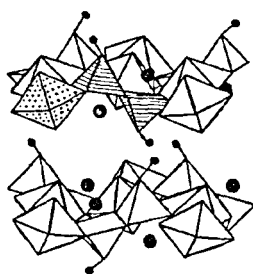


Рис.2 Структура $(\text{UO}_2)\text{V}_2\text{O}_7$



Структура $\text{HVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

С получением уранованадиевой кислоты и исследованием этого соединения и пированадата уранила появилась возможность создания новых универсальных методов синтеза уранованадатов различных металлов. С помощью реакции внедрения в структуру пированадата уранила получены, в частности, соединения лития, аммония, а также кристаллогидрат для производного серебра. Анализ полученных данных о строении этих соединений и литературных данных позволил комплексно охарактеризовать уранованадаты одновалентных металлов.

Все синтезированные соединения являются фазовыми аналогами, и их кристаллическая структура обладает отчетливо выраженным слоистым мотивом. Практически полная аналогия ИК спектров рассматриваемых соединений свидетельствует о подобии их строения на функциональном уровне (рис.3). Колебательные спектры уранованадатов могут быть описаны колебаниями следующих квазимолекулярных независимых систем: а) кислородных полиэдров ванадия, т.е. квадратных пирамид VO_5 ; б) кислородных полиэдров урана, т.е. пентагональных бипирамид UO_7 ; в) молекул воды. Теоретическое описание спектров потребовало решения колебательной задачи для VO_5 (квадратная пирамида с симметрией C_{4v}) и UO_7 (пентагональная бипирамида с симметрией C_{5h}). С помощью прецизионной спектроскопии, несмотря на аналогичность строения соединений на функциональном уровне, возможно выяснение особенностей строения уранованадатов. Нами рассмотрено, как кристаллохимические позиции меж-

слоевого катиона, его электронное строение, электроотрицательность и характер взаимодействия с группировками слоя влияют на положение характеристических полос в спектрах. Наиболее информативными при анализе являются колебания группировок VO^{3+} и UO_2^{2+} (см. табл.2), которые можно рассматривать как подсистемы кислородных полиэдров ванадия и урана. “Чувствительность” данных группировок обусловлена их взаимодействием посредством химических связей с межслоевым катионом. На основе ИК спектроскопического исследования можно сделать вывод, что вода в структуре соединений независимо от вида межслоевого катиона сохраняет молекулярную природу.

Таблица 2. Расчетные значения частот групп VO_5 и UO_7 в колебательных спектрах уранованадатов

Вид колебания	ν , cm^{-1}	Активность	Вид колебания	ν , cm^{-1}	Активность
$\nu_1(A_1)$ [$\nu(VO^{3+})$]	977.3	ИК, КР	$\nu_3(A_2'')$ [$\nu_{as}(UO_2^{2+})$]	870.7	ИК
$\nu_4(B_1)$	752.7	КР	$\nu_2(A_1')$ [$\nu_s(UO_2^{2+})$]	817.5	КР
$\nu_2(A_1)$	748.7	ИК, КР	$\nu_5(E_1')$	788.1	ИК
$\nu_7(E)$	742.6	ИК, КР	$\nu_1(A_1')$	728.3	КР
$\nu_9(E)$	585.3	ИК, КР	$\nu_8(E_2')$	728.3	КР
$\nu_6(B_2)$	504.6	КР	$\nu_9(E_2')$	391.8	КР
$\nu_5(B_1)$	264.1	КР	$\nu_7(E_1')$ [$\delta(UO_2^{2+})$]	258.7	ИК
$\nu_3(A_1)$	181.9	ИК, КР	$\nu_4(A_2'')$, $\nu_6(E_1')$	<100	ИК
$\nu_8(E)$	177.5	ИК, КР	$\nu_{10}(E_1')$, $\nu_{11}(E_2'')$	<100	КР

Уранованадаты одновалентных металлов в плане возможности образования кристаллогидратов и их свойств можно разделить на три группы. В первую следуют отнести производные катионов с малыми радиусами – лития, натрия, аммония и серебра; во вторую – калия и в третью – рубидия, цезия и таллия.

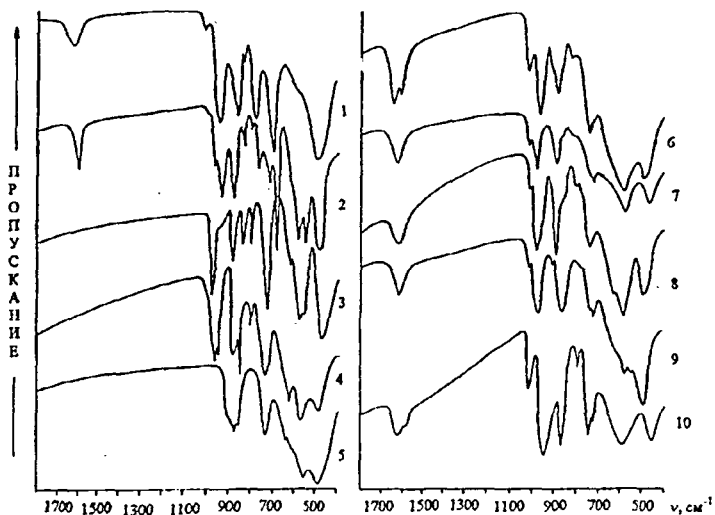
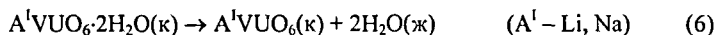


Рис.3. ИК спектры соединений в системах $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$: $HVUO_6 \cdot 2H_2O$ (1), $AgVUO_6 \cdot H_2O$ (2), $AgVUO_6$ (3), $CsVUO_6$ (4), $CsNbUO_6$ (5), $Mg_2(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$ (6), $Ca(VUO_6)_2 \cdot 8H_2O$ (7), $Pb(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$ (8), $Co(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$ (9), $Cu(VUO_6)_2 \cdot 9H_2O$ (10).

Соединения первой группы в процессах гидратации – дегидратации претерпевают значительные структурные изменения, выражающиеся в изменении межслоевого расстояния, что свидетельствует в пользу того, что вода в данных структурах занимает определенные кристаллографические позиции. Для изучения процессов, происходящих в кристаллогидратах рассматриваемой группы при их дегидратации, по термодинамическим свойствам $LiVUO_6$, $LiVUO_6 \cdot 2H_2O$, $NaVUO_6$, $NaVUO_6 \cdot 2H_2O$ и воды были рассчитаны энтальпии следующих реакций:



$\Delta_r H_6^\circ(298.15) = 31.0(29.5)$ кДж·моль⁻¹ для соединения лития (натрия).

Столь высокие значения энтальпий дегидратации указывают на нондипольное взаимодействие молекул воды с катионами данной группы одновалентных металлов.

Соединение второй группы ($KVUO_6 \cdot 2H_2O$) дегидратируется в одну стадию и молекулы воды занимают межслоевые полости и удерживаются в них слабыми водородными связями.

В отношении соединений последней группы, то есть содержащих ещё большие по размерам катионы Rb, Tl и Cs, следует отметить, что они кристаллогидратов не образуют.

Таким образом, гидратированность уранованадатов одновалентных металлов, зависит от ионного потенциала межслоевого катиона и уменьшается в ряду производных от лития к цезию.

Строение уранованадатов двухвалентных металлов

Производные двухвалентных металлов можно разделить на два структурных типа. Как показали наши исследования, по своим рентгенографическим и ИК спектроскопическим характеристикам производные Mg, Mn, Fe, Co, являются полными аналогами уранованадата никеля (структурный тип 1). Структурными прототипами производных Ca, Sr, Zn и Cd являются уранованадаты бария и свинца (структурный тип 2). Отличие между структурными типами проявляется во взаимном расположении слоёв (рис.4) и координационных числах межслоевого катиона. Для межслоевого атома в структурном типе 1 реализуется октаэдрическая координация, построенная из двух кислородов уранильных группировок смежных слоёв и четырех молекул воды. Для межслоевого атома в структурном типе 2 - координационное число равно восьми. Атомы координируют четыре атома кислорода молекул воды, два аксиально расположенных атома кислорода полиэдров ванадия смежных слоёв, а также два атома кислорода уранильных группировок тех же слоёв.

Уранованадат меди структурно подобен уранованадатам 1 типа, несмотря на то, что элементарная ячейка имеет незначительное моноклинное искажение (табл.1) и в структуре заметно большее межслоевое расстояние в сравнении с производными 3d – переходных металлов (табл.3). Подобные эффекты были известны ранее и связаны с наличием у атома меди на направленной к уранильным атомам кислорода d_{z^2} - орбитали дополнительного электрона.

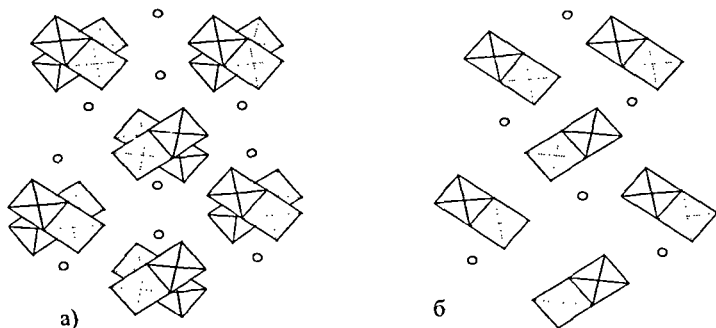


Рис.4. Взаимное расположение слоёв в структурах а) структурный тип 2; б) структурный тип 1.

Дегидратация уранованадатов двухвалентных металлов протекает в несколько стадий. Это указывает на неравноценный характер взаимодействия молекул воды в структуре соединений. Термические и термохимические исследования позволили выявить два типа молекул воды в данных кристаллогидратах: а) цеолитоподобная, и б) координированная на межслоевой атом.

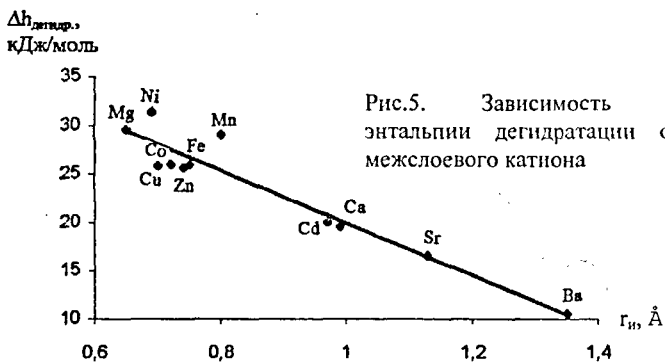
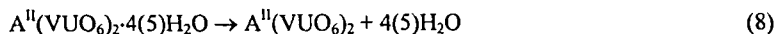
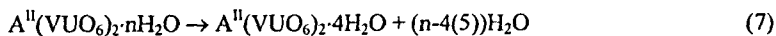


Рис.5. Зависимость инкремента энтальпии дегидратации от радиуса межслоевого катона

При удалении цеолитоподобной воды (реакция 7) не происходит изменения структуры соединений и этот процесс характеризуется малым инкрементом энтальпии дегидратации (менее 10 кДж на моль выделяющейся жидкой воды). При удалении координированной воды (реакция 8, рис.5) происходит сближение уранованадиевых слоёв (рис.6) и данный процесс требует значительно больших энергетических затрат - до 30 кДж на моль выделяющейся жидкой воды для соединения магния и никеля.



Строение уранованадатов трехвалентных металлов

Впервые полученные нами уранованадаты трехвалентных металлов в воздушно-сухом состоянии содержат десять молекул на формульную единицу $A^{III}(VUO_6)_2$. Только для соединения церия характерен двенадцативодный кристаллогидрат, который можно получить при выдерживании декагидрата над водой. Наличие более высоководного кристаллогидрата у соединения церия можно объяснить тем, что у ионов этого металла реализуются наибольшие координационные числа в ряду лантаноидов.

Как показали наши исследования, все уранованадаты трехвалентных металлов имеют ярко выраженный слоистый характер. Межслоевой период в целом уменьшается с уменьшением размера атома A^{III} , что обусловлено эффектом лантаноидного сжатия (рис.6).

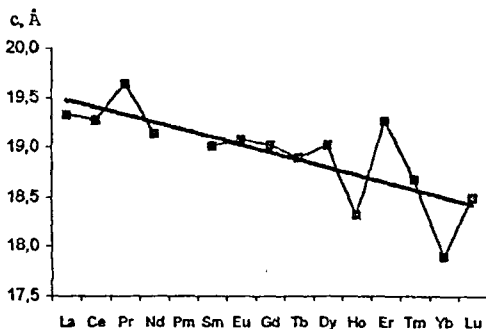


Рис.6. Зависимость межслоевого периода от вида лантаноида

Анализ химических формул, приведенных в табл.1, позволяет сделать вывод о характерном увеличении степени гидратированности уранованадатов при увеличении заряда внедряемого в межслоевое пространство катиона.

Значительные различия в гидратных числах соединений предполагают введение классификации уранованадатов по данному признаку. На наш взгляд целесообразно все соединения, образующиеся в системах $A^k(VUO_6)_k \cdot H_2O$, разделить на четыре группы: высшие кристаллогидраты (межслоевые катион.

взаимодействуют преимущественно с молекулами H_2O), средние кристаллогидраты (число молекул H_2O и слоевых атомов кислорода в окружении иона A^k сопоставимо), низшие кристаллогидраты и безводные соединения (координационная сфера иона A^k преимущественно и полностью состоит из слоевых атомов кислорода).

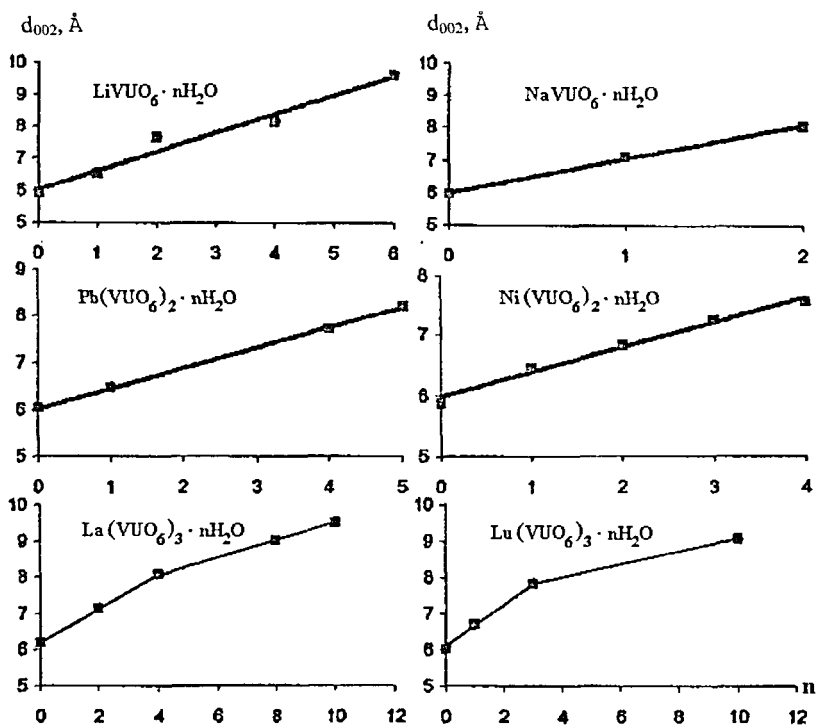


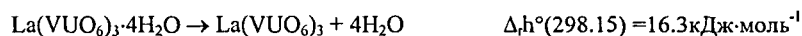
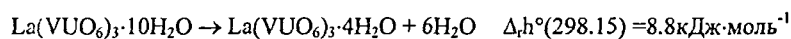
Рис.7. Зависимость межслоевых расстояний (d_{002} , Å) от гидратных чисел n в системах $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$

Из полученных нами ИК спектроскопических и рентгенографических данных следует, что воздушно – сухие уранованадаты трехвалентных металлов по данной классификации являются высшими кристаллогидратами. В отличие от них уранованадаты двухвалентных щелочноземельных и 3(4)d – переходных металлов, за исключением $Ca(VUO_6)_2 \cdot 8H_2O$ являющегося высшим кристаллогидра-

том, относятся к средним кристаллогидратам. Для производных одновалентных металлов характерно образование низших кристаллогидратов и безводных соединений, и только уранованадат лития, вследствие высокого ионного потенциала межслоевого катиона проявляет аномальную гидратированность.

Как показано на рис.7, график зависимости межслоевого расстояния от гидратного числа для производных трехвалентных металлов имеет излом. При переходе от двенадцати (десяти) водных кристаллогидратов к тетрагидратам происходит незначительное уменьшение межслоевого расстояния. В уранованадатах высшим кристаллогидратам соответствуют соединения с гидратными числами от 12 до 8. Излом на графике приходится на область существования средних кристаллогидратов ($n=7\div 4$). Составы низших кристаллогидратов ($n=3\div 1$) по количеству молекул воды, приходящихся на один межслоевой атом, аналогичны соединениям d- элементов. Близость межслоевых расстояний у низших и средних кристаллогидратов на соответствующих стадиях термораспада и у всех безводных фаз, вероятнее всего, связана с однотипным способом расположения уранованадиевых слоев в их структурах. По причине того, что уранованадаты одно- и двухвалентных металлов высших кристаллогидратов не образуют, на графике зависимости межслоевого расстояния от гидратного числа аномалии (изломы) отсутствуют (рис.7).

Для изучения энергетики процессов, происходящих в кристаллогидратах рассматриваемой группы при их дегидратации, были рассчитаны инкременты энтальпий следующих реакций (на моль выделяющийся жидкой воды):



Как видно из полученных результатов, переход из высших кристаллогидратов в средние кристаллогидраты требует незначительной затраты энергии и высшие кристаллогидраты характеризуются малыми температурными областями существования, что связано со слабым взаимодействием молекул воды с

Таблица 3. Состав (n) и межслоевые расстояния (d_{002} , Å) в структурах соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$

k	A ^k /n	T _{расп.} , °C	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12
I	II	330	6.892	8.934	8.966							
	Li	720	5.887	6.511	7.615		8.131		9.602			
	Na	580	5.945	7.081	8.043							
	K	1070	6.393		6.393							
	Rb	1100	6.662									
	Cs	1160	7.009									
	NH ₄	310	6.682		6.682							
	Tl	>1000	6.559									
Ag	880	5.775	6.731									
II	Mg	550	6.000	6.394	6.866		7.630	7.784				
	Ca	550	6.194			7.282	7.762	8.420		9.966		
	Sr	550	6.151	6.583	6.970		7.990	8.116				
	Ba	680	6.109	6.657			7.971	8.381				
	Pb	550	6.006	6.440			7.694	8.192				
	Mn	530	6.156	6.583	7.065	7.475	7.755					
	Fe	490	6.130	6.492	7.010	7.359	7.686					
	Co	490	5.887	6.441	6.919	7.288	7.640					
	Ni	540	5.874	6.450	6.825	7.247	7.545					
	Cu	480	5.974	6.422	6.810		7.891 n=9-4					
	Zn	460	5.955	6.351	6.877		7.641 n=5-4					
	Cd	550	6.332	6.707	7.043	7.235	7.928 n=8-4					
III	Y	550	6.102	6.436	7.241	7.833	8.268				9.123	
	La	550	6.172		7.109		8.073			8.979	9.441	
	Ce	550	5.945	6.511	7.081	7.861					9.503	9.993
	Pr	550									9.671	
	Nd	550									9.400	
	Sm	540	5.945	6.468		7.799	8.307				9.320	
	Eu	540									9.346	
	Gd	540									9.328	
	Tb	540									9.269	
	Dy	500	6.172	6.559		7.916					9.242	
	Ho	500									8.995	
	Er	500									9.447	
	Tm	500									9.142	
	Yb	500									8.776	
Lu	450	6.014	6.682		7.806					9.061		

= - граница устойчивости образцов при T=25°C (справа от неё расположены кристаллогидраты, существующие только во влажном состоянии)

межслоевым катионом. Инкремент энтальпии реакции дегидратации среднего кристаллогидрата до безводного соединения близок к производным d- переходных металлов, что указывает на близкую энергетику взаимодействия d- и f- переходных металлов с молекулами воды.

Сопоставление межслоевых расстояний безводных уранованадатов одно-, двух- и трехвалентных металлов (табл.3) позволяет сделать вывод о подобии способов расположения слоёв друг относительно друга. При всем подобии строения уранованадаты двух- и трехвалентных металлов имеют существенно меньшие пределы термической стабильности. Это связано со стремлением рассматриваемых атомов сформировать координационный полиэдр со сравнительно ковалентными связями, равноценными во всех направлениях.

Термодинамические аспекты синтеза уранованадатов

В работе определены термодинамические величины соединений (табл.4) с целью описания процессов с их участием и выявления критериев их устойчивости. По экспериментальным результатам проведен термодинамический анализ реакций синтеза. Установлено, что синтез реакцией в твердой фазе из оксидов (реакция 1) термодинамически выгоден при стандартных условиях ($T=298.15\text{K}$) для всех соединений, кроме производных меди и цинка. Энтальпия реакции 1 показывает на сколько предпочтительнее для металлов образование связей М-О в структуре уранованадатов по сравнению с оксидами. Твердофазные реакции синтеза из карбонатов и нитратов (реакции 2 и 3) характеризуются предельными температурами около 450К для реакций с участием нитратов и около 400К для реакций с участием карбонатов. Ограниченную практическую применимость данных реакций можно объяснить наличием значительного числа термодинамически выгодных конкурирующих реакций, в особенности в случае производных двух- и трехвалентных металлов.

Синтез реакцией внедрения катионов в структуру пированадата уранила и реакцией ионного обмена из уранованадиевой кислоты перспективен с точки зрения препаративной химии и термодинамически выгоден при стандарт-

Таблица 4. Абсолютные энтропии и стандартные термодинамические функции образования уранованадатов различных металлов

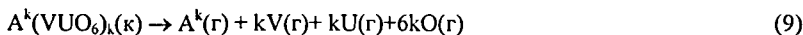
Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298.15)$ кДж·моль ⁻¹	$S^\circ(298.15)$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_f S^\circ(298.15)$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_f G^\circ(298.15)$ кДж·моль ⁻¹
(UO ₂) ₂ V ₂ O ₇	3935.5±12	356.0±0.1	930.0±2.0	3658±12
HVUO ₆ ·2H ₂ O	2754±12	295.4±0.1	930.5±2.0	2476.5±11
LiVUO ₆ ·2H ₂ O	3014±15	345.6±0.4	843.8±1.8	2762±16
LiVUO ₆	2411±15	(250.0)	(473.4)	(2270)
Mn(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	5681±22	(679.4)	(1673.2)	(5182)
Fe(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	5520±21	(679.9)	(1667.9)	(5023)
Co(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	5515±22	680.7±0.4	1670.0±1.8	5018±22
Ni(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	5517±22	(680.3)	(1670.2)	(5019)
Cu(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	5291±22	(681.1)	(1672.9)	(4798)
Cu(VUO ₆) ₂ ·9H ₂ O	6774±21	(920.1)	(2599.1)	(5999)
Zn(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	5576±22	(681.6)	(1680.6)	(5075)
Zn(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	5865±21	(729.4)	(1865.9)	(5309)
Cd(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	5486±22	(690.3)	(1682.1)	(4984)
Cd(VUO ₆) ₂ ·8H ₂ O	6637±21	(881.5)	(2423.0)	(5915)
Ca(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	10029±33	(1203.5)	(3266.5)	(9055)
La(VUO ₆) ₃ ·4H ₂ O	8262±33	(916.7)	(2155.0)	(7619)
Lu(VUO ₆) ₃ ·10H ₂ O	9854±33	(1207.6)	(3260.7)	(8882)
Mn(VUO ₆) ₂	4422±23	(488.2)	(933.2)	(4144)
Fe(VUO ₆) ₂	4273±22	(488.7)	(926.9)	(3996)
Co(VUO ₆) ₂	4269±23	(489.5)	(929.0)	(3992)
Ni(VUO ₆) ₂	4248±23	(489.1)	(929.2)	(3971)
Cu(VUO ₆) ₂	4044±22	(489.9)	(931.9)	(3766)
Zn(VUO ₆) ₂	4330±22	(490.4)	(939.7)	(4049)
Cd(VUO ₆) ₂	4264±22	(499.1)	(941.1)	(3983)
La(VUO ₆) ₃	7053±33	(725.5)	(1414.1)	(6631)

в скобках приведены величины, рассчитанные приближенными методами

ных условиях. Для практической осуществимости реакции синтеза из уранованадиевой кислоты необходимо смещать равновесие путем увеличения концентрации внедряемого катиона, тогда как реакция внедрения характеризуется большими константами равновесия независимо от вида катиона.

В соответствии с представлениями современной энергетической кристаллохимии критерием устойчивости соединений может служить энтальпия атомиза-

ции, имеющая ряд преимуществ перед классическим понятием энергии решётки. Для безводных уранованадатов различных металлов процесс атомизации соответствует реакции 9 и рассчитывается по термодинамическим свойствам соединений и энтальпиям образования соответствующих атомов в газовой фазе.



Выявлена корреляционная зависимость между энтальпиями атомизации соединений и ионным потенциалом межслоевого катиона. Интересен тот факт, что аналогичную корреляцию можно провести между температурами разрушения кристаллических структур (табл.3) и ионным потенциалом межслоевого катиона.

Таким образом, разработаны универсальные методики синтеза уранованадатов различных металлов. Изучено их строение и термодинамические свойства. Приведенные экспериментальные данные позволили решить поставленные задачи и выявить искомые нами кристаллохимические и физико-химические закономерности.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза индивидуальных соединений, образующихся в системах $A^k(VUO_6)_k - H_2O$, где A^k – одно-, двух- и трехвалентные металлы, двадцать два из которых выделены и идентифицированы впервые. С использованием методов элементного анализа, рентгенографии, ИК спектроскопии, термографии установлен состав, строение, структурные аналогии исследуемых соединений. Проанализированы кристаллохимические границы существования данного морфотропного ряда и зависимость особенностей формирования структуры от вида межслоевого атома A^k .
2. Элементом, в наибольшей степени определяющим тип структуры соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$, является уран. Склонность его атомов образовывать две диагональные связи с кислородом повышенной кратности приводит к тому, что все представители ряда имеют слоистое строение. Слои имеют состав $[VUO_6]$, несут отрицательный заряд и построены из уранильных группировок координированных в экваториальной плоскости атомами кислорода полиэ-

ров ванадия. Связь слоёв осуществляют элементы A^k и молекулы воды, расположенные в межслоевом пространстве.

3. Природа межслоевого атома, его заряд, размер, электронное строение и энергетические характеристики обуславливают различия в строении соединений, проявляющиеся во взаимном расположении слоёв друг относительно друга и количеством кристаллизационной воды, способной разместиться в кристаллической структуре.
4. Вода в структуре всех соединений сохраняет молекулярную природу и удерживается либо за счет водородных связей, либо за счет ион-дипольного взаимодействия и координационного взаимодействия.
5. Методом реакционной калориметрии впервые определены стандартные энтальпии образования при $T=298.15\text{K}$ двадцати пяти неорганических соединений. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые изучена изобарная теплоёмкость $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{HVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в интервале $(5-10) \div 300\text{K}$; для $\text{LiVUO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{VUO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ такие измерения выполнены при температурах $80-300\text{K}$. Вычислены стандартные энтропии и функции Гиббса образования при $T=298.15\text{K}$ уранованадатов различных металлов. Все полученные результаты обсуждены и табулированы и составляют основу термодинамики данного класса неорганических соединений урана.
6. В качестве практического использования полученных результатов вычислены и проанализированы термодинамические функции (энтальпия, функция Гиббса) различных реакций синтеза уранованадатов. Показано, что весьма перспективным с точки зрения термодинамики являются реакции ионного обмена с участием уранованадиевой кислоты и реакции внедрения в структуру пированадата уранила.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Князев А.В., Сучков А.И. Синтез, строение и свойства соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} - Ni, Zn, Cd). // Журнал неорганической химии. 1998, Т.43, №7, С.1085-1089.
2. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Князев А.В., Сучков А.И. Синтез, строение и свойства соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} - Mn, Fe, Co, Cu). // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 6. С.874-880.
3. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Князев А.В., Алимжанов М.И. Синтез и исследование новых представителей ряда уранованадатов. // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 9. С.1425-1429.
4. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Князев А.В., Климов Е.Ю. Синтез, строение и свойства соединений $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ (A^{III} - Y, La, Ce, Sm, Dy, Lu). // Радиохимия. 1999. Т. 41. Вып. 6. С.481-484.
5. Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Алимжанов М.И., Тростин В.Л., Князев А.В. Термодинамика пированадата уранила и уранованадиевой кислоты. // Журнал физической химии. 2000. Т.74. №8. С.1366-1371.
6. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Князев А.В., Вышинский Н.Н., Климов Е.Ю. Колебательная спектроскопия уранованадатов одно- и двухвалентных металлов. // Журнал общей химии. 2000. Т.70. Вып.9. С.1418-1424.
7. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Князев А.В., Феоктистова О.В. Синтез и исследование уранованадатов ряда $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$. // Журнал неорганической химии. 2000. В печати.
8. Черноруков Н.Г., Карякин Н.В., Сулейманов Е.В., Князев А.В., Феоктистова О.В. Термодинамика соединений ряда $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} - Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd). // Журнал общей химии. 2001. В печати.
9. Chernorukov N.G., Karyakin N.V., Suleymanov E.V., Knyazev A.V., Alimzhanov M.I. New Data about Conditions of the Formation of Uranium Minerals of Carnotite Group and their Analogies. // Annual Meeting on Nuclear Technology. Aachen. Germany. 1997. P.369-370.
10. Suleymanov E.V., Chernorukov N.G., Karyakin N.V., Alimzhanov M.I., Knyazev A.V. New Data about Conditions of the Formation of Uranium Minerals. // Actinides. Baden-Baden, September 21-26, 1997. Germany. S.T4-P30.
11. Chernorukov N.G., Barch S.V., Knyazev A.V., Feoktistova O.V., Suleymanov E.V. Synthesis and investigation of uranylphosphates, uranylarsenates and uranylvanadates of lanthanides. // International youth nuclear congress 2000. Bratislava, Slovakia. P.223.
12. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Князев А.В., Ван К.В. Синтез, строение и свойства уранованадатов $3(4)d$ - переходных металлов. // Вторая российская конференция по радиохимии. Димитровград, 1997. С.34.
13. Черноруков Н.Г., Карякин Н.В., Сулейманов Е.В., Джабарова С.Т., Князев А.В., Алимжанов М.И., Белова Ю.С. Кристаллохимия уранофосфатов, ураноарсенатов и уранованадатов двухвалентных металлов. // I Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка. 1998. С.159.