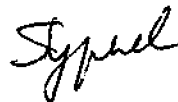


На правах рукописи



ГУРЬЕВА ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА УРАНИЛСИЛИКАТОВ
ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород, 2006

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Князев Александр Владимирович

Официальные оппоненты:

кандидат химических наук

Михайлов Юрий Николаевич (ИОНХ РАН)

доктор химических наук, профессор

Фомин Владимир Михайлович (ННГУ)

Ведущая организация:

ГОУ ВПО "Нижегородский государственный технический университет" (г. Нижний Новгород)

Защита состоится «21» декабря 2006 г. в 10 час.

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

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

Автореферат разослан «16» ноября 2006 г.

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



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Целый ряд научных исследований в нашей стране и за рубежом был в последние годы посвящен изучению форм нахождения радиоактивных элементов в природе. Достаточно много внимания уделено было урану, как имеющему важнейшее практическое значение среди других радиоактивных элементов. Спрос на него со стороны промышленности продолжает расти. В связи с поиском новых энергетических ресурсов и стремительным развитием ядерной энергетики продолжают возникать вопросы, связанные с миграцией и извлечением урана из природных руд.

В связи с этим, с точки зрения фундаментальной химии интересным представляется всестороннее изучение как природных минералов урана, так и получение и комплексное исследование их синтетических аналогов и ранее неизвестных представителей различных классов соединений урана.

В настоящее время известно больше сотни урановых минералов, причем их список постоянно пополняется. Видное место среди известных соединений урана занимают силикаты, поскольку кремний является одним из наиболее распространенных в земной коре элементов.

Уранилсиликаты можно отнести к широкому классу минералоподобных уранилсодержащих соединений состава $M^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$ (M^k – элементы в степени окисления +1, +2 и +3; An – VO_3^{3-} , SiO_3OH^{3-} , GeO_3OH^{3-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , NbO_4^{3-} , TaO_4^{3-} , SbO_4^{3-}). К началу выполнения данной диссертационной работы лишь несколько публикаций было посвящено изучению уранилсиликатов щелочных, щелочноземельных и 3d-переходных элементов. Какая-либо информация об уранилсиликатах элементов третьей группы в научной литературе отсутствовала.

В связи с этим, изучение условий синтеза и комплексное физико-химическое исследование неизвестных ранее представителей ряда $M^k(UO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ (M^k – элементы третьей группы), а также выявление взаимосвязи между элементным составом соединений, особенностями их

строения и свойствами, изучение роли воды и природы межслоевого атома представляется весьма актуальным.

Цель исследования

Цель диссертационной работы заключалась в разработке методик синтеза уранилсиликатов ряда $M^k(UO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ (M^k – элементы третьей группы), комплексном исследовании условий синтеза соединений, изучении особенностей их строения и определении физико-химических характеристик, а также в изучении взаимосвязи между структурой и свойствами уранилсиликатов группы уранофана.

Научная новизна полученных результатов

Работа представляет собой комплексное исследование уранилсиликатов элементов третьей группы с общей формулой $M^k(UO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ (M^k – элементы третьей группы). В результате выполнения данной работы разработаны оптимальные методики синтеза, позволившие получить образцы соединений данного ряда с высокой степенью кристалличности. Во всех случаях получены индивидуальные фазы со строго фиксированным гидратным числом, а также безводные соединения. Соединения $M^k(UO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ (M^k – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl), их промежуточные кристаллогидраты и безводные фазы получены впервые.

Все полученные уранилсиликаты указанного ряда описаны с использованием методов рентгенографии и ИК-спектроскопии. Изучена термическая устойчивость синтезированных соединений, а также продуктов их дегидратации и термораспада. Установлена роль воды в структуре соединений. Впервые по результатам калориметрических измерений определены стандартные энтальпии образования при $T=298.15K$ уранофана $Ca(UO_2SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$ и уранилсиликатов состава $M^k(UO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ (M^k – элементы третьей группы). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 80 – 300 K изучены теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции уранилсиликатов кальция, лантана и лутеция. Вычислены их стандартные энтропии и функции Гиббса образования. На основании

полученных данных рассчитаны и проанализированы стандартные термодинамические функции реакций синтеза и дегидратации с участием исследуемых соединений.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Методики получения ряда уранилсиликатов с общей формулой $M^k(UO_2SiO_3OH)_x \cdot nH_2O$ ($M^k - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl$).
2. Исследование синтезированных соединений методами рентгенографии, ИК спектроскопии, термографии, а также реакционной адиабатической и вакуумной адиабатической калориметрии.
3. Анализ и сравнение полученных физико-химических характеристик при варьировании межслоевого атома в уранилсиликатах.

Практическое значение выполненной работы

Проведенная работа в области синтеза и исследования нового класса сложных неорганических соединений урана является практически значимой и интересной.

Уранилсиликаты являются одной из наиболее распространенных минеральных форм нахождения урана в природе. Кроме того, они способны образовываться на различных этапах ядерного энергетического комплекса от переработки урановой руды до иммобилизации радиоактивных отходов. Благодаря этому сведения об их физико-химических свойствах могут быть использованы при решении ряда радиохимических задач: описании минеральных равновесий с участием урана и других радионуклидов естественного и техногенного происхождения, а также количественного описания процессов их миграции в окружающей среде.

Полученные в ходе выполнения данной диссертационной работы рентгенографические, ИК-спектроскопические, термические и термодинамические данные представляют несомненный фундаментальный интерес, поскольку могут быть включены в соответствующие справочники и

использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международных (Молодежь и химия: Материалы Международной научной конференции. г. Красноярск, 2004; XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва, 2005; 15th Radiochemical Conference, Marianske Lazne, Czech Republic, 2006) и Всероссийских конференциях (Молодежь и химия: Материалы Всероссийской научной конференции. г. Красноярск, 2003; Третья всероссийская конференция молодых учёных-химиков. г. Нижний Новгород, 2004). Отдельные результаты работы докладывались на региональных конференциях молодых ученых (Шестая конференция молодых ученых-химиков. Н.Новгород, 2003; Седьмая конференция молодых учёных-химиков. г. Нижний Новгород, 2004; Восьмая конференция молодых учёных-химиков. г. Нижний Новгород, 2005; Девятая Нижегородская сессия молодых ученых. г. Дзержинск, 2004; Десятая Нижегородская сессия молодых ученых. г. Дзержинск, 2005).

По материалам диссертации опубликовано 9 статей и 1 статья находится в печати в центральных академических журналах: Журнале неорганической химии, Журнале физической химии, Радиохимии.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 117 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, приложения, списка цитируемой литературы, включающего 121 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 29 рисунков и 18 таблиц в основном тексте, а также 7 таблиц в приложении.

Основное содержание работы

Глава I. Общие сведения о соединениях урана (VI) состава $M^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$ (M^k - поливалентные элементы; An – SiO_3OH^{3-} , GeO_3OH^{3-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} , VO_4^{3-} , NbO_4^{3-} , TaO_4^{3-}) (обзор литературы)

В данной главе представлены имеющиеся в литературе сведения об особенностях строения и физико-химических свойствах соединений состава $M^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$. Описаны координационные возможности атомов урана (VI) в структуре соединений $M^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$. Рассмотрена роль атомов Si, Ge, P, As, Sb, V, Nb, Ta, а также влияние атомов M^k на структурообразование соединений $M^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$. Показана структурообразующая роль и состояние воды в структуре данных соединений. Проведен анализ стандартных термодинамических функций образования некоторых уранилсиликатов групп соддиита и уранофана-казолита, а также уранилфосфатов, ураниларсенатов и уранилванадатов элементов в степени окисления +3.

Анализ литературных источников показал, что последние десятилетия изучались только уранилсиликаты щелочных, щелочноземельных и 3d-переходных элементов. Какая-либо информация об уранилсиликатах элементов третьей группы в литературе отсутствует.

В связи с этим были сформулированы следующие задачи:

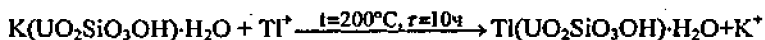
1. Разработка методик синтеза уранилсиликатов элементов третьей группы.
2. Установление кристаллохимических границ существования ряда $M^k(UO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ (M^k – элементы третьей группы) и изучение взаимосвязи между структурой и свойствами уранилсиликатов группы уранофана.
3. Проведение комплексного исследования синтезированных соединений, включающего изучение условий синтеза, особенностей строения и физико-химических характеристик методами рентгенографии, в том числе высокотемпературной, ИК-спектроскопии и термографии.

4. Определение стандартных энтальпий образования уранилсиликатов элементов третьей группы при $T=298,15$ К и термохимический анализ реакций синтеза и дегидратации с участием соединений исследуемого ряда.
5. Изучение температурных зависимостей изобарных теплоемкостей для некоторых представителей группы уранофана.

Глава II. Описание аппаратуры, реактивов, методов синтеза и исследования уранилсиликатов элементов третьей группы

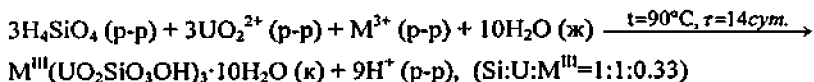
Для получения уранилсиликатов элементов третьей группы использовали два метода: метод осаждения из раствора и метод ионного обмена. Выбор метода синтеза был обусловлен необходимостью получения соединений заданного состава и строения с достаточной степенью кристалличности и химической чистоты.

Синтез уранилсиликата таллия проводили методом ионного обмена в гидротермальных условиях по реакции:



В качестве ионообменной матрицы использовали уранилсиликат калия. Оптимальное соотношение $K(UO_2SiO_3OH) \cdot H_2O$ и нитрата таллия составляло $Tl : K = 10 : 1$ (в мольном соотношении). Уменьшение количества соли таллия приводило к увеличению времени синтеза, а избыток – к образованию слоистого соединения неизвестного состава.

Для получения уранилсиликатов редкоземельных элементов использовали метод осаждение из раствора.



Как показали наши исследования, большие значения температуры приводят к образованию слоистых соединений иного состава. Уменьшение температуры процесса приводит к значительному увеличению времени его протекания.

Анализ условий синтеза уранилсиликатов с общей формулой $M^k(UO_2SiO_3OH)_x \cdot nH_2O$ (M^k – одно-, двух- и трехвалентные элементы) позволил установить общую тенденцию уменьшения значений температуры, а также увеличение времени их получения при переходе от уранилсиликатов щелочных и щелочноземельных элементов (200°C, 15 ч) к производным 3d-переходных элементов (130°C, 10 сут.) и соединениям с элементами со степенью окисления +3 (90°C, 14 сут.).

Как показали наши исследования, целый ряд элементов третьей группы способен образовывать соединения состава $M^k(UO_2SiO_3OH)_x \cdot nH_2O$. Среди них иттрий, таллий и лантаноиды. Установлено, что образование производных алюминия, скандия, галлия, индия, а также производных элементов в степени окисления +4 в изученных условиях не представляется возможным вследствие формирования более устойчивого, по сравнению со слоистыми соединениями группы уранофана, силиката уранила $((UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O)$ с каркасным типом кристаллической структуры.

Чистоту полученных соединений контролировали методами рентгенографии и химического анализа. По результатам совокупности методов содержание примесей в уранилсиликатах не превышало 1.5-2.0%. Элементный состав данных соединений мы устанавливали с помощью химического анализа по известным из литературы методикам. Редкоземельные элементы (РЗЭ) и кремний определяли гравиметрически, уран и таллий – фотометрически. Количество воды в полученных кристаллогидратах $M^k(UO_2SiO_3OH)_x \cdot nH_2O$ определяли гравиметрическим методом.

Рентгенограммы порошкообразных образцов исследуемых соединений записывали на дифрактометре ДРОН-3.0 (излучение FeK_{α} , марганцевый фильтр, сцинтилляционный счетчик) в области углов 2θ 10+60°. Для контроля обратимых фазовых переходов в уранилсиликатах элементов третьей группы в интервале 20 – 500°C использовали нагревательную приставку к рентгеновскому дифрактометру. Регистрация ИК-спектров соединений проводилась на вакуумном ИК-фурье-спектрометре Bruker IFS-113v области 4000 - 500 cm^{-1} с

разрешением $0.5 - 1 \text{ см}^{-1}$. Все высшие кристаллогидраты готовили в виде таблеток с KBr , а безводные соединения, являющиеся гигроскопичными, прокаливали при соответствующих температурах и перетирали в вазелиновом масле. Для определения гидратного числа в полученных образцах использовали динамический метод термического анализа. Исследование в динамических условиях проводили с помощью дериватографа системы PAULIK-PAULIK-ERDEY в атмосфере воздуха. Регистрировали термогравиметрическую, дифференциально-термическую кривые и кривую температуры. Точность определения температур прохождения процессов составляла $\sim 10^\circ\text{C}$. Относительная погрешность измерения убыли массы образцов при дегидратации не превышала 1 масс. %.

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 1.5-3.0%. Теплоемкость исследуемых уранилсиликатов определяли в вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-1.

Глава III. Синтез и исследование соединений ряда



По данным химического анализа полученные нами фазы уранилсиликатов лантаноидов и иттрия имеют формульный состав $\frac{1}{2}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Y, La} - \text{Lu}$), уранилсиликата таллия - имеет состав $\frac{1}{2}\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{UO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Согласно результатам гравиметрического анализа количество молекулярной воды в составе уранилсиликатов редкоземельных элементов одинаково. Бóльшее содержание воды в структуре уранилсиликатов РЗЭ в сравнении с производным таллия объясняется бóльшей степенью окисления атома последнего.

Все синтезированные соединения изучены методом рентгенографии. Согласно полученным данным, общий мотив кристаллической структуры

уранилсиликатов элементов третьей группы носит слоистый характер, о чем свидетельствует наличие интенсивных максимумов отражения от уранилсиликатных слоев на малых углах на рентгенограммах соединений исследуемого ряда (рис. 1).

Слои построены из координационных полиэдров атомов урана и кремния. Пентагональные бипирамиды UO_7 соединены по общему ребру в уранилсиликатные цепи, связь между которыми осуществляется с помощью

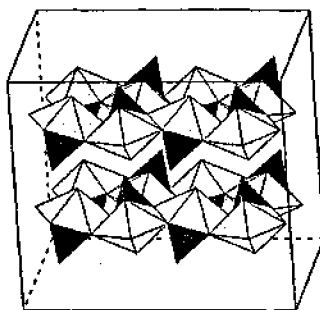


Рис. 1. Строение уранилсиликатного слоя

кремнийкислородных тетраэдров. Межслоевые атомы и молекулы воды выполняют подчиненную функцию, достраивая структуру соединений и делая ее электронейтральной. При этом вид межслоевого атома определяет содержание воды и характер взаимного расположения слоёв.

Для описания строения уранилсиликатов РЗЭ $M^{III}(UO_2SiO_3OH)_2 \cdot 10H_2O$ ($M^{III} - Y, La-Lu$) были использованы рентгеноструктурные данные уранилсиликата меди $Cu(UO_2SiO_3OH)_2 \cdot 6H_2O$, поскольку сравнение полученных нами рентгенографических характеристик (табл. 1) и известных из литературы данных рентгеноструктурного анализа уранилсиликата меди показало их полную фазовую аналогию.

Данные рентгенофазового анализа, полученные на уранилсиликатах лантаноидов и иттрия, показывают практически аналогичную для всех исследованных соединений дифракционную картину (табл. 1). Фазовая аналогия уранилсиликатов РЗЭ обусловлена близостью значений кристаллохимических радиусов иттрия и лантаноидов. Различие в объемах элементарных ячеек в ряду лантаноидов составляет не более 8,4%.

Различие в строении уранилсиликата меди и РЗЭ проявляется в степени заселенности кристаллографических позиций межслоевыми атомами (рис. 2).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек соединений ряда $M^k(VO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ (M^k - Tl, Y, La - Lu)

M^k	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	V, Å ³
La	7.47(1)	10.43(1)	6.909(6)	117.5(1)	97.0(1)	103.0(1)	449.1
Ce	7.46(2)	10.52(4)	6.94(2)	118.3(4)	97.1(2)	102.8(3)	451.3
Pr	7.331(9)	9.711(6)	7.022(4)	112.4(1)	94.3(2)	101.2(1)	447.1
Nd	7.47(2)	10.51(2)	6.92(1)	118.5(3)	97.0(1)	102.8(2)	449.3
Sm	7.45(2)	10.25(3)	6.94(1)	117.8(3)	97.4(2)	102.4(2)	441.6
Eu	7.402(6)	10.48(2)	7.02(2)	120.3(2)	96.9(2)	101.9(1)	443.4
Gd	7.45(1)	10.35(2)	6.95(2)	118.7(2)	97.5(2)	101.9(1)	443.5
Tb	7.262(9)	10.193(9)	6.94(1)	117.7(1)	99.5(1)	100.1(1)	429.9
Dy	7.12(1)	10.14(2)	6.900(8)	118.2(1)	98.2(1)	100.3(1)	416.4
Ho	7.134(7)	10.21(2)	6.900(6)	117.4(2)	99.6(1)	101.6(2)	416.8
Er	7.48(1)	10.39(2)	6.87(1)	117.7(1)	96.2(1)	103.6(1)	444.8
Tm	7.411(7)	10.265(9)	6.96(1)	119.0(1)	97.8(1)	101.3(1)	437.5
Yb	7.40(2)	10.88(3)	7.02(2)	117.2(3)	98.1(2)	110.0(4)	441.2
Lu	7.413(8)	10.20(1)	6.890(8)	118.9(1)	97.6(1)	101.8(1)	430.1
Cu	7.052(5)	9.267(8)	6.655(5)	109.2(1)	89.8(1)	110.0(1)	382.9
Tl	7.25(1)	7.14(2)	6.71(1)	-	106.0(2)	-	333.5
K	7.073(1)	7.064(1)	6.638(1)	-	105.8(2)	-	319.2

- литературные данные

В пользу октаэдрической координации атома РЗЭ в кристаллической структуре свидетельствует тот факт, что уменьшение межслоевого расстояния в уранилсиликатах при переходе от производного лантана к производному лютеция составляет 0.335Å , что практически соответствует уменьшению диаметра межслоевых атомов на 0.34Å за счет лантаноидного сжатия для координационного числа равного 6.

В случае уранилсиликата таллия $Tl(VO_2SiO_3OH) \cdot H_2O$, фазовым аналогом был выбран уранилсиликат калия $K(VO_2SiO_3OH) \cdot H_2O$, для которого также имеются данные рентгеноструктурного анализа. Проявляя в данном соединении степень окисления +1, таллий ведет себя как щелочной металл.

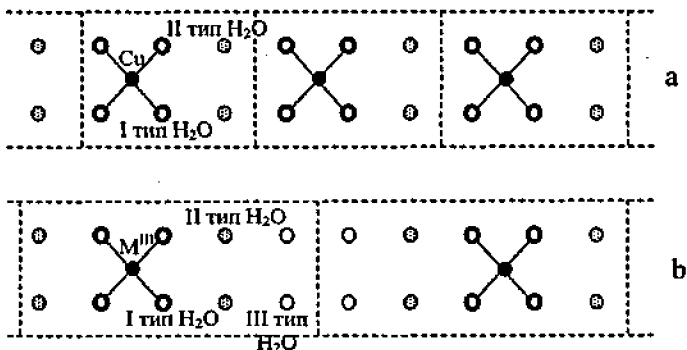


Рис.2. Расположение атомов и молекул воды в межслоевом пространстве в структуре соединений: а) $\text{Cu}(\text{UO}_2\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{M}^{\text{III}}(\text{UO}_2\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Y, La} - \text{Lu}$)

Анализ кристаллохимических данных, полученных на уранилсиликатах группы уранофана, указывает на снижение симметрии элементарных ячеек при переходе от производных щелочных элементов, проиндцированных в моноклинных осях, к соединениям редкоземельных элементов, проиндцированных в триклинных осях. Аналогичные тенденции наблюдались ранее при изучении фосфатов, арсенатов и ванадатов уранила.

ИК-спектроскопическое исследование показало, что все изученные уранилсиликаты элементов третьей группы являются функциональными аналогами. На рис.3а-б в качестве примера приведены ИК-спектры декагидратов и безводных уранилсиликатов от Eu до Ho. В спектрах всех изученных соединений можно выделить несколько интервалов частот, в которых проявляются колебания ортосиликатного тетраэдра, уранильной группы и молекулярной воды. Особенностью уранилсиликатов группы уранофана и их германиевых аналогов в отличие от остальных соединений состава $\text{M}^k(\text{UO}_2\text{An})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} - \text{PO}_4^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{3-}, \text{NbO}_4^{3-}$) является наличие OH-групп в составе полиэдров $\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_3\text{OH}$, проявляющейся в виде полос, соответствующих валентным ($3203\text{-}3461 \text{ см}^{-1}$) и деформационным ($1385\text{-}1430 \text{ см}^{-1}$) колебаниям группировок Si-O-H в ИК-спектрах исследованных соединений.

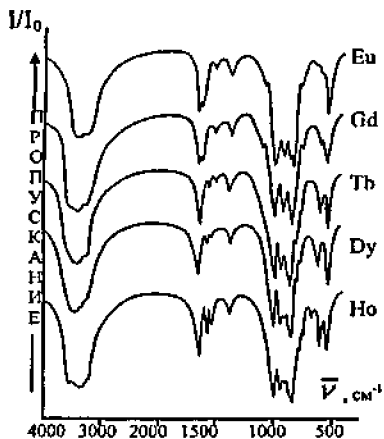


Рис. 3а. ИК-спектры декагидратов уранилсиликатов от Eu до Ho

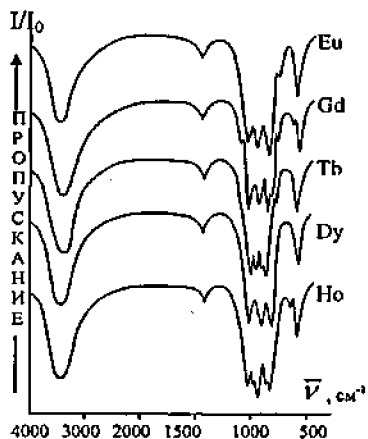


Рис. 3б. ИК-спектры безводных уранилсиликатов от Eu до Ho

Анализ валентных колебаний группировок UO_2^{2+} и SiO_4^{4-} в структуре соединений состава $\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{SiO}_3\text{OH})_x \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ показал, что все зависимости положения полосы от размера межслоевого атома являются убывающими (рис.4). Данный факт свидетельствует в пользу уменьшения длин связей в уранилсиликатном слое с уменьшением размера межслоевого атома, что должно приводить к увеличению плотности соединений в ряду лантаноидов от лантана к лютецию. Полученные данные хорошо согласуются с рентгеновскими плотностями.

Различия между спектрами уранилсиликата таллия и уранилсиликатов редкоземельных элементов в основном проявляются в количестве и положении полос, соответствующих валентным и деформационным колебаниям молекул воды, что связано с особенностями строения данных соединений: размером и зарядом межслоевого атома, положением его между уранилсиликатными слоями и типом координации данного атома в кристаллической структуре.

Вода в составе изученных уранилсиликатов сохраняет свою молекулярную природу. По энергии связи с элементами структуры она делится на воду, находящуюся в координационных сферах межслоевого атома, а также на воду,

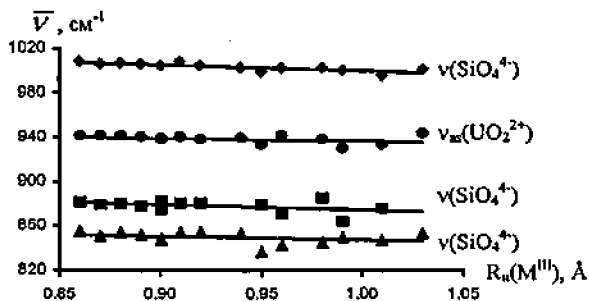


Рис. 4. Зависимости положения основных полос в ИК спектрах уранилсиликатов РЗЭ

связанную Н-связями. На присутствие в уранилсиликатах элементов третьей группы водородных связей различной длины и прочности указывает расщепление полос деформационных колебаний воды в ИК-спектрах данных соединений.

Анализ спектроскопических данных, полученных на безводных уранилсиликатах редкоземельных элементов, показал увеличение длин связей в координационных полиэдрах слоеобразующих атомов. Это связано с напряжениями, возникающими в структуре в процессе дегидратации и приводящими к деформации полиэдров слоев. Полученные результаты хорошо согласуются с рентгенографическими данными.

Методом термографии изучена термическая устойчивость уранилсиликатов элементов третьей группы, установлены особенности процессов их дегидратации и термораспада. На рис.5 в качестве примера приведена термограмма уранилсиликата лантана.

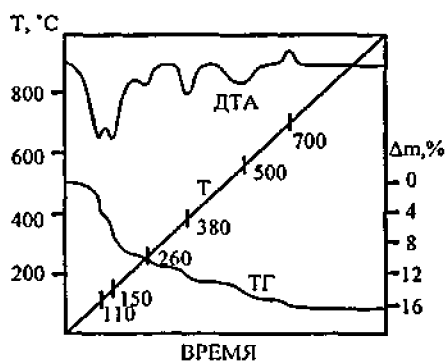


Рис. 5. Термограмма уранилсиликата лантана

Согласно полученным данным, дегидратация уранилсиликатов РЗЭ протекает в четыре стадии (табл. 2). На первой стадии дегидратации, характерной только для уранилсиликатов элементов в степени окисления +3, формируются фазы с гидратным составом, соответствующим производным 3d-переходных элементов. Вторая стадия является характерной для всех уранилсиликатов элементов в степени окисления +2 и +3. На третьей стадии образуются моногидраты, являющиеся устойчивыми фазами для уранилсиликатов элементов в степени окисления +1. На четвертой стадии образуются безводные фазы. Дальнейшее нагревание соединений приводит к их распаду. Разрушение кристаллической решетки соединений обусловлено необратимой конденсацией ОН-групп кремнийкислородных тетраэдров слоя.

Наличие протона в слоеобразующих тетраэдрах SiO_3OH уранилсиликатов группы уранофана приводит к существенному снижению термической устойчивости данных соединений (средняя температура распада $\sim 450^\circ\text{C}$) по сравнению с уранилсиликатами группы казолита (средняя температура распада

Таблица 2. Температуры реакций дегидратации и изменения гидратных чисел ($n_1 \rightarrow n_2$) на различных стадиях дегидратации соединений ряда $\text{M}^k(\text{UO}_2\text{SiO}_3\text{OH})_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^k - РЗЭ)

M^{III}	$t, ^\circ\text{C}$ I стадия дегидратации	$t, ^\circ\text{C}$ II стадия дегидратации	$t, ^\circ\text{C}$ III стадия дегидратации	$t, ^\circ\text{C}$ IV стадия дегидратации	$t, ^\circ\text{C}$ распад
Y	130 (10→6)	190 (6→3)	330 (3→1)	380 (1→0)	450
La	110 (10→7)	150 (7→3)	260 (3→1)	380 (1→0)	550
Ce	130 (10→6)	170 (6→3)		280 (3→0)	400
Pr	140 (10→6)	190 (6→3)		360 (3→0)	460
Nd	130 (10→6)	190 (6→2)		330 (2→0)	420
Sm	130 (10→6)	200 (6→2)		310 (2→0)	450
Eu	90 (10→7)	120 (7→4)	190 (4→1)	270 (1→0)	390
Gd	110 (10→6)	200 (6→2)		330 (2→0)	460
Tb	150 (10→5)	200 (5→3)	300 (3→1)	350 (1→0)	430
Dy	170 (10→4)		310 (4→1)	360 (1→0)	500
Ho	170 (10→4)		330 (4→1)	380 (1→0)	480
Er	180 (10→4)		290 (4→1)	340 (1→0)	410
Tm	190 (10→3)		280 (3→1)	340 (1→0)	440
Yb	190 (10→3)		270 (3→1)	350 (1→0)	490
Lu	130 (10→7)	170 (7→4)		310 (4→0)	470
Среднее значение	145	180	285	340	455

~1000°C) и производными элементов V группы - P, As, V, Nb (средняя температура распада ~1000-1100°C), не имеющими в своем составе протона.

В соответствии с результатами высокотемпературной рентгенографии все промежуточные кристаллогидраты сохраняют слоистый мотив структуры.

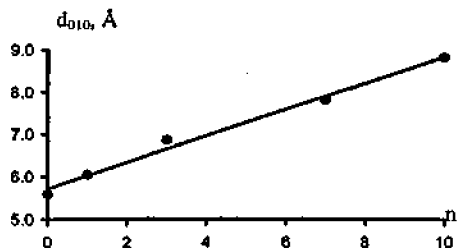


Рис. 6. График зависимости межслоевого расстояния (d , Å) от гидратного числа (n) в уранилсиликате лантана

Изменение рентгенографических характеристик показывает, что с уменьшением гидратного числа происходит уменьшение межслоевого расстояния.

Однако все они являются метастабильными при $T=298$ К и устойчивы только в заданных температурных интервалах. Охлаждение выделенных фаз на воздухе приводит к гидратации и возвращению в исходные кристаллогидраты.

На рисунке 6 в качестве примера приведена зависимость

межслоевого расстояния от гидратного числа для уранилсиликата лантана.

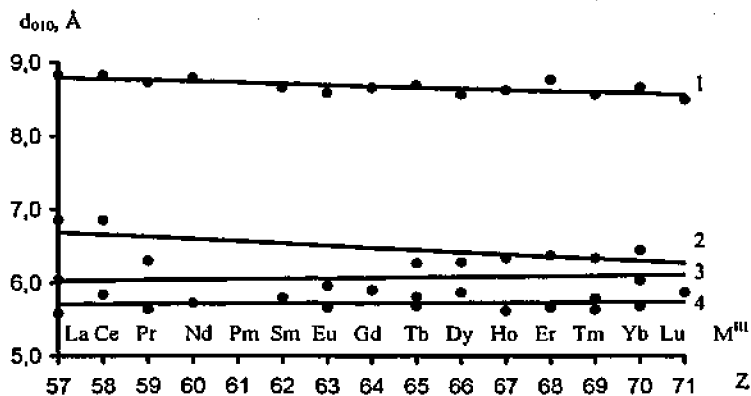


Рис. 7. Графики зависимости межслоевого расстояния (d_{010} , Å) от порядкового номера лантаноида (Z) в декагидратах (1), тригидратах (2), моногидратах (3) и безводных (4) уранилсиликатах РЗЭ

Аналогичная тенденция наблюдалась не только для всех уранилсиликатов лантаноидов и иттрия, но для большинства других уранильных соединений.

Анализ зависимостей межплоскостного расстояния от гидратного числа для декагидратов и тригидратов уранилсиликатов исследуемого ряда показал уменьшение межслоевого расстояния при увеличении порядкового номера РЗЭ, что связано с лантаноидным сжатием (рис. 7). В моногидратах и безводных уранилсиликатах РЗЭ межслоевое расстояние практически не зависит от вида межслоевого атома. Данный факт говорит о структурных изменениях в уранилсиликатах, вызванных необходимостью компенсировать координационную ненасыщенность межслоевого атома, возникшую в результате процесса дегидратации.

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования уранилсиликатов ряда $M^{III}(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot nH_2O$ ($M^{III} - La - Lu, Y, Tl, Ca, NH_4$)

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	Соединение	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
$La(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10774 ± 14	$La(UO_2SiO_3OH)_3$	7682 ± 14
$Ce(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10755 ± 14	$Ce(UO_2SiO_3OH)_3$	7665 ± 14
$Pr(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10745 ± 14	$Pr(UO_2SiO_3OH)_3$	7659 ± 14
$Nd(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10748 ± 14	$Nd(UO_2SiO_3OH)_3$	7658 ± 14
$Sm(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10727 ± 14	$Sm(UO_2SiO_3OH)_3$	7656 ± 14
$Eu(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10618 ± 14	$Eu(UO_2SiO_3OH)_3$	7544 ± 14
$Gd(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10705 ± 14	$Gd(UO_2SiO_3OH)_3$	7636 ± 14
$Tb(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10702 ± 14	$Tb(UO_2SiO_3OH)_3$	7641 ± 14
$Dy(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10733 ± 14	$Dy(UO_2SiO_3OH)_3$	7667 ± 14
$Ho(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10756 ± 14	$Ho(UO_2SiO_3OH)_3$	7676 ± 14
$Er(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10705 ± 14	$Er(UO_2SiO_3OH)_3$	7613 ± 14
$Tm(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10724 ± 14	$Tm(UO_2SiO_3OH)_3$	7625 ± 14
$Yb(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10684 ± 14	$Yb(UO_2SiO_3OH)_3$	7589 ± 14
$Lu(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10668 ± 14	$Lu(UO_2SiO_3OH)_3$	7594 ± 14
$Y(UO_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$	10712 ± 14	$Y(UO_2SiO_3OH)_3$	7700 ± 14
$Tl(UO_2SiO_3OH) \cdot H_2O$	2775 ± 5	$Tl(UO_2SiO_3OH)$	2471 ± 5
$Ca(UO_2SiO_3OH)_2 \cdot 5H_2O$	6781 ± 10	$Ca(UO_2SiO_3OH)_2$	5215 ± 10
$NH_4(UO_2SiO_3OH) \cdot 0.5H_2O$	2691 ± 5		

Среднее значение межплоскостных расстояний для безводных уранилсиликатов лантаноидов (5.723 Å) близко к таковому у производных 3d-переходных элементов (5.685 Å). Данный факт служит подтверждением однотипности характера строения уранилсиликатных слоев у всех представителей кристаллохимической группы уранофана.

Для практического использования соединений необходима полная информация не только об их строении, но и о физико-химических свойствах.

Для количественного описания процессов с участием соединений исследуемого ряда методом реакционной адиабатической калориметрии были определены стандартные энтальпии образования уранилсиликатов элементов третьей группы и уранилсиликата кальция при $T=298.15\text{K}$ (табл.3).

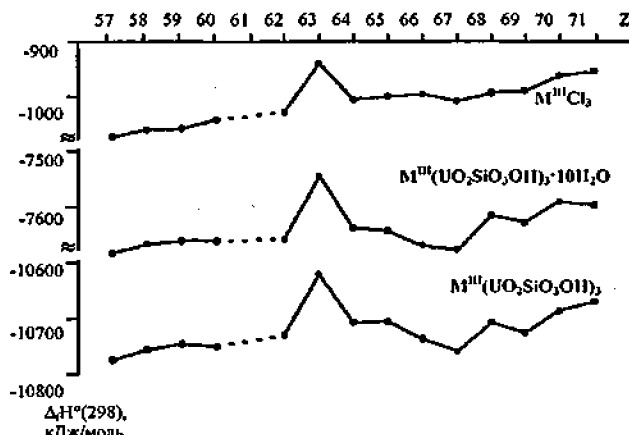


Рис.8. Зависимость стандартных энтальпий образования хлоридов лантаноидов, декагидратов уранилсиликатов редкоземельных элементов и их безводных аналогов от порядкового номера элемента

Согласно полученным данным, значения стандартных энтальпий образования кристаллических декагидратов уранилсиликатов лантаноидов и их безводных аналогов увеличиваются с увеличением порядкового номера элемента, проявляя аномалию в виде максимума, соответствующего производному европия (рис.8).

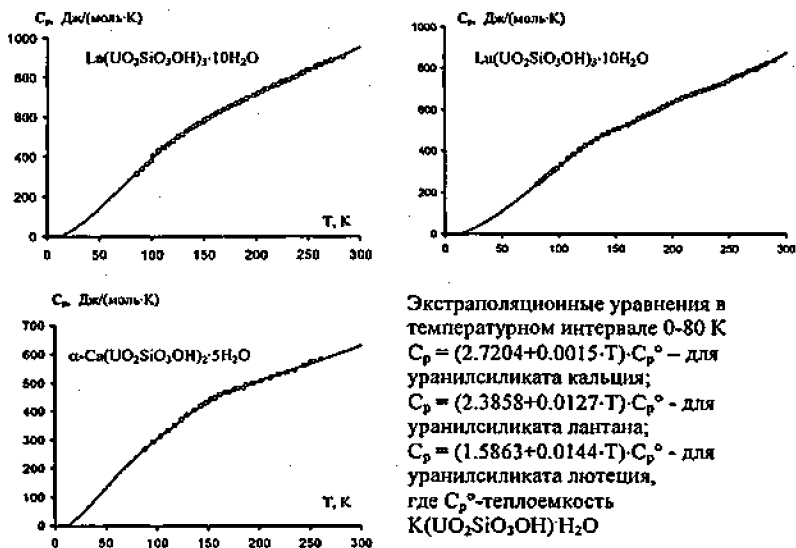


Рис. 9. Температурные зависимости теплоемкостей уранилсиликатов лантана, лютеция и кальция

С целью полного термодинамического описания соединений исследуемого ряда нами методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые изучены температурные зависимости теплоемкостей некоторых представителей группы уранофана (рис.9) в интервале 80+300К, что позволило рассчитать абсолютные энтропии данных веществ (табл. 4).

Таблица 4. Абсолютная энтропия и термодинамические функции образования кристаллических уранилсиликатов кальция, лантана и лютеция (T=298.15K)

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
$\alpha\text{-Ca(UO}_2\text{SiO}_3\text{OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6781 ± 10	727.3 ± 0.4	1978.6 ± 1.2	6191 ± 10
$\text{La(UO}_2\text{SiO}_3\text{OH)}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10774 ± 14	962.0 ± 0.4	3674.1 ± 1.2	9679 ± 14
$\text{Lu(UO}_2\text{SiO}_3\text{OH)}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10668 ± 14	817.5 ± 0.4	3812.9 ± 1.2	9531 ± 14

Вследствие близости значений термодинамических функций в ряду лантаноидов мы ограничились изучением производных крайних членов ряда:

уранилсиликатов лантана и лютеция, а также уранилсиликата кальция, являющегося родоначальником данной кристаллохимической группы.

Таблица 5. Энтальпии реакций дегидратации соединений ряда $M^k(УО_2SiO_3OH)_x \cdot nH_2O$ (M^k – La-Lu, Y, Tl, Ca)

Соединение	$\Delta_{дн}H^\circ$, кДж/моль	Соединение	$\Delta_{дн}H^\circ$, кДж/моль
Tl(УО ₂ SiO ₃ OH)·H ₂ O	18.5 ± 1.9	Tb(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	203.2 ± 1.7
Ca(УО ₂ SiO ₃ OH) ₂ ·5H ₂ O	136.4 ± 3.2	Dy(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	207.9 ± 1.7
La(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	233.8 ± 1.7	Ho(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	221.7 ± 1.7
Ce(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	232.0 ± 1.7	Er(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	234.2 ± 1.7
Pr(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	228.1 ± 1.7	Tm(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	239.9 ± 1.7
Nd(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	231.9 ± 1.7	Yb(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	236.8 ± 1.7
Sm(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	212.9 ± 1.7	Lu(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	216.3 ± 1.7
Eu(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	215.3 ± 1.7	Y(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	153.9 ± 1.7
Gd(УО ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	210.3 ± 1.7		

Полученные зависимости монотонно возрастают с увеличением температуры, не проявляя видимых аномалий. Аналогичный вид изобарных теплоемкостей наблюдался ранее при изучении уранилсиликатов щелочных и 3d-переходных элементов.

По величинам абсолютных энтропий изученных соединений и соответствующих простых веществ вычислили стандартные энтропии и функции Гиббса образования при $T=298.15K$ уранилсиликатов различных элементов (табл. 4).

Отметим, что изменение стандартной энтропии образования при переходе от производного лантана к производному лютеция составляет не более 4%, а стандартной функции Гиббса образования – не более 2%.

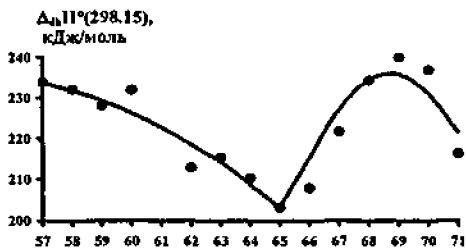


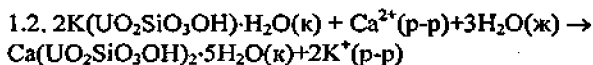
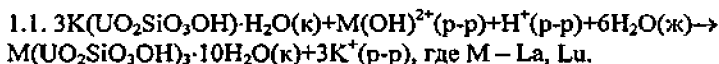
Рис. 10. Зависимость энтальпий реакций дегидратации соединений ряда $M^{III}(УО_2SiO_3OH)_3 \cdot 10H_2O$ (M^{III} – РЗЭ) от порядкового номера элемента

Полученные данные позволили провести термодинамический анализ реакций дегидратации с участием данных соединений (табл. 5). Установлено, что зависимость энтальпии дегидратации от порядкового номера лантаноида имеет внутреннюю периодичность, обусловленную различной заселенностью f-орбиталей атомов РЗЭ (рис. 10).

Для оценки устойчивости уранилсиликатов РЗЭ по полученным данным были рассчитаны энтальпии "решеток" исследуемых соединений. Последние уменьшаются в ряду производных Y → Lu → Yb → Tm → Ho → Er → Dy → Tb → Gd → Sm → Eu → Nd → Pr → Ce → La, что соответствует уменьшению устойчивости соединений с увеличением размера межслоевого атома.

По полученным термодинамическим данным проведен анализ условий синтеза уранилсиликатов кальция и элементов третьей группы.

1. Синтез ионным обменом



2. Синтез по реакции осаждения из раствора

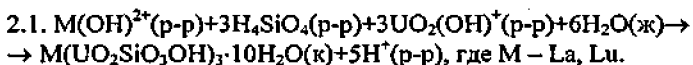
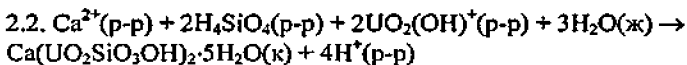
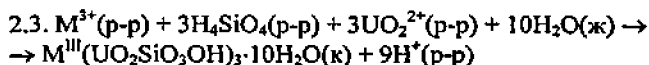


Таблица 6. Стандартные термодинамические функций реакций синтеза кристаллических уранилсиликатов лантана, лютеция и кальция

Соединение	$-\Delta_f G^\circ_{21,22}(298)$	K_a	$-\Delta_f G^\circ_1(298)$	K_s
$\text{Ca}(\text{UO}_2\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	84 ± 10	$5.0 \cdot 10^{14}$	46 ± 12	$1.0 \cdot 10^8$
$\text{La}(\text{UO}_2\text{SiO}_3\text{OH})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	131 ± 15	$7.0 \cdot 10^{22}$	39 ± 15	$5.5 \cdot 10^6$
$\text{Lu}(\text{UO}_2\text{SiO}_3\text{OH})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	28 ± 17	$8.0 \cdot 10^4$	-64 ± 17	$7.5 \cdot 10^{12}$

Согласно полученным данным реакция (2.1) разрешена для всех уранилсиликатов редкоземельных элементов, тогда как реакция (1.1) только для части ряда (табл.6).





По полученным нами и известным термодинамическим функциям образования ионов в водном растворе вычисляли стандартные энтальпии реакций (2.3) синтеза декагидратов уранилсиликатов редкоземельных элементов (табл.7). Как следует из полученных результатов, синтез изучаемых уранилсиликатов является эндотермическим процессом.

Таблица 7. Стандартные энтальпии реакций синтеза кристаллических уранилсиликатов элементов третьей группы при T=298.15K

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{23},$ кДж/моль	Соединение	$\Delta_f H^\circ_{23},$ кДж/моль
La(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	221 ± 14	Dy(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	249 ± 14
Ce(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	233 ± 14	Ho(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	250 ± 14
Pr(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	248 ± 14	Er(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	288 ± 14
Nd(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	235 ± 14	Tm(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	269 ± 14
Sm(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	250 ± 14	Yb(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	279 ± 14
Eu(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	279 ± 14	Lu(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	289 ± 14
Gd(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	267 ± 14	Y(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	299 ± 14
Tb(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	280 ± 14		

Полученные термодинамические данные подтверждают целесообразность использования реакции осаждения из раствора для синтеза уранилсиликатов лантаноидов при T=298.15K. Реакция ионного обмена либо характеризуется значительно меньшим значением константы равновесия реакции, либо термодинамически не разрешена при T=298.15K.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные методики синтеза ранее неизвестных соединений, образующихся в системах $M^k(VO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ ($M^k - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl$). Для получения уранилсиликатов исследуемого ряда использованы методы осаждения из раствора и ионного обмена. С целью определения элементного состава исследуемых соединений проведен химический анализ полученных фаз.
2. Установлены кристаллохимические границы существования соединений ряда $M^k(VO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ (M^k –элементы третьей группы). Показано, что возможность вхождения элемента третьей группы в структуру данных соединений определяется в целом размерными факторами. С использованием метода рентгенографии показано, что общий мотив кристаллической структуры исследуемых соединений аналогичен наблюдаемому в ранее изученных производных щелочных, щелочноземельных и 3d-переходных элементов и носит слоистый характер. При этом для уранилсиликата таллия(I) изоструктурными являются производные щелочных элементов, для уранилсиликатов РЗЭ – производные 3d-переходных элементов. Слои образованы из полиэдров урана и кремния. Элементы третьей группы и молекулы воды, расположенные между слоями, выполняют подчиненную функцию, достраивая структуру соединений и делая ее электронейтральной.
3. Методом ИК-спектроскопии установлено, что все изученные уранилсиликаты элементов третьей группы являются функциональными аналогами. Анализ ИК-спектроскопических данных выявил наличие в спектрах исследуемых соединений полос, отвечающих колебаниям молекул воды, уранильных групп и группировок SiO_3OH . Анализ валентных колебаний групп VO_2^{2+} и SiO_4^{4-} в структуре соединений состава $M^k(VO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ ($M^k - Y, La-Lu, Tl$) показал уменьшение длин связей Si-O и U-O в уранилсиликатном слое с уменьшением размера межслоевого атома. Вода в составе изученных уранилсиликатов сохраняет молекулярную природу. По энергии связи с элементами структуры она делится на воду, находящуюся в координационных сферах межслоевого атома, а также на воду, связанную слабыми Ван-дер-ваальсовыми или H-связями.
4. Методом термографии и высокотемпературной рентгенографии изучена термическая устойчивость уранилсиликатов элементов третьей группы, установлены особенности процессов их дегидратации и термораспада. Согласно полученным данным, уменьшение гидратного числа приводит к уменьшению слоевого расстояния. Распад уранилсиликатов элементов третьей группы протекает по аналогичному механизму с

образованием промежуточных кристаллогидратов, безводных соединений и конденсированных фаз. Гидратное число в уранилсиликатах ряда $M^k(VO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ ($k=1, 2, 3$) возрастает с увеличением степени окисления атома M^{k+} . Наличие протона в слоеобразующих тетраэдрах SiO_3OH уранилсиликатов группы уранофана приводит к существенному снижению термической устойчивости безводных соединений по сравнению с беспротонными структурами уранилсиликатов группы казолита состава $M^{IV}(VO_2SiO_4) \cdot nH_2O$ и производных элементов V группы состава $M^k(VO_2An)_k \cdot nH_2O$ (M^k - поливалентные элементы, An – PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , NbO_4^{3-}).

5. Методом реакционной адиабатической калориметрии впервые определены стандартные энтальпии образования тридцати двух соединений, принадлежащих исследуемым рядам - декагидратов и безводных уранилсиликатов редкоземельных элементов, а также безводного уранилсиликата таллия и его моногидрата при $T=298.15K$. Согласно полученным данным, значения стандартных энтальпий образования кристаллических декагидратов уранилсиликатов лантаноидов и их безводных аналогов увеличиваются с увеличением порядкового номера РЗЭ, проявляя аномалию в виде максимума, соответствующего производному европия. По полученным данным выполнен термохимический анализ реакций дегидратации исследованных соединений. Установлено, что зависимость энтальпии дегидратации от порядкового номера лантаноида имеет внутреннюю периодичность, обусловленную различной заселенностью f-орбиталей атомов РЗЭ.
6. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые изучена изобарная теплоемкость трех новых неорганических соединений вида $M^k(VO_2SiO_3OH)_k \cdot nH_2O$ (где M^k – La, Lu и Ca) в интервале 80-300K. Вычислены стандартные энтропии и функции Гиббса образования при $T=298.15K$ уранилсиликатов различных элементов. Полученные термодинамические данные подтверждают целесообразность использования реакции осаждения из раствора для синтеза уранилсиликатов лантаноидов при $T=298.15K$. Реакция ионного обмена для уранилсиликатов РЗЭ либо характеризуется значительно меньшим значением константы равновесия реакции, либо термодинамически не разрешена при $T=298.15K$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Страхова Е.Ю., Гурьева Т.А. Синтез и исследование соединений состава $A^{II}SiUO_6 \cdot nH_2O$ ($A^{II} = Sr, Pb, Ba$) // Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. №11. С.1770-1775.
2. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Сергачева И.В. Нилрук О.В., Гурьева Т.А. Синтез и исследование соединений состава $La(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O$. // Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. №11. С.1765-1769.
3. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Гурьева Т.А., Чупров Л.А. Синтез и исследование ураносиликатов лантаноидов и иттрия. // Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. № 8. С.1230-1239.
4. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Власова Е.В., Власов Р.А., Гурьева Т.А., Ершова А.В., Сажина Ю.С., Сазонов А.А. Термодинамика минералоподобных соединений урана. // Вестник УГТУ – УПИ №15(67). Актуальные проблемы физической химии твердого тела. Сборник научных трудов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ. 2005. С.17-23.
5. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Гурьева Т.А., Сазонов А.А., Баранов Д.В. Синтез и исследование соединений состава $TiNb^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ ($B^{IV} = Si, Ge$). // Радиохимия. 2006. Т.48. № 1. С.17-21.
6. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Шейман М.С., Пономарев С.С., Гурьева Т.А. Термодинамика ураносиликата кальция // Радиохимия. 2006. Т.48. №3. С.217-219.
7. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Шейман М.С., Пономарев С.С., Гурьева Т.А. Термодинамика ураносиликата лантана. // Радиохимия. 2006. Т.48. №4. С.308-310.
8. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Шейман М.С., Пономарев С.С., Гурьева Т.А. Термодинамика ураносиликата лютетия. // Радиохимия. 2006. Т.48. №5. С.391-393.
9. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Гурьева Т.А. Термохимия соединений ряда $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O$ ($A^{III} = Y, Lu; n=0, 10$). // Журнал физической химии. 2006. Т.80. №8. С.1381-1385.
10. Гурьева Т.А., Пегеева Е.Ю. Синтез и физико-химические свойства ураносиликатов структурных типов уранофана и казолита. // Тез.докл. Всероссийская научная конференция «Молодежь и химия». г.Красноярск. 12-14 декабря 2003г. С.219-223.
11. Гурьева Т.А. Синтез и исследование новых минералоподобных аналогов склодовскита и яхимовита. // Тез.докл. Третья всероссийская конференция молодых учёных-химиков. г.Нижний Новгород. 12-14 мая 2004 г. С.12-14.
12. Князев А.В., Черноруков Н.Г., Смирнова Н.Н., Власова Е.В., Власов Р.А., Гурьева Т.А., Ершова А.В., Марочкина М.Н., Сажина Ю.С. Химическая термодинамика уранильных соединений. // Тез.докл. XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва. 27 июня-2 июля. 2005. С.132.
13. Chemorukov N.G., Knyazev A.V., Vlasova E.V., Vlasov R.A., Gur'eva T.A., Ershova A.V., Sazhina Yu.S., Sazonov A.A., Baranov D.V. Synthesis and chemical thermodynamics of uranyl compounds. // 15th Radiochemical Conference. Mariánské Lázně. Czech Republic. 23-28 april 2006. P.191.

Подписано в печать 10.11.2006 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п. л. 1. Заказ № 1598. Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии Нижегородского
госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.
Лиц. ПД № 18-0099 от 4.05.01.
603000, г. Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37

