Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского»

На правах рукописи

### НИПРУК ОКСАНА ВАЛЕНТИНОВНА

## ХИМИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДНО-СОЛЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI). СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СОСТОЯНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

02.00.01 – Неорганическая химия

химические науки

### **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант: доктор химических наук, профессор Н.Г. Черноруков

Нижний Новгород – 2014

## оглавление

Введение Глава 1. Уран – главный элемент современной атомной энергетики	
1.2. Уран в ядерном топливном цикле. Проблемы и перспективы	
атомной энергетики	30
1.3. Положение урана в Периодической системе. Строение атома и	
особенности химических свойств урана	35
1.4. Формы существования и миграции урана в природе	42
1.5. Уран и радиационное загрязнение окружающей среды. Пути и	
методы решения экологических задач	47
1.6. Оксидно-солевые соединения урана как формы существования	
радионуклидов	51
Глава 2. Методы синтеза, анализа и исследования оксидно-солевых	
соединений урана (VI)	61
2.1. Синтез оксидно-солевых соединений урана (VI)	61
2.1.1. Методы синтеза оксидно-солевых соединений урана (VI)	62
2.1.2. Синтез уранофосфатов и ураноарсенатов	65
2.1.2.1. Получение $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{k}$ – Li, Na, K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> ,	
Ca, Sr, Ba; $B^V - P$ , As)	65
2.1.2.2. Получение $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}$ nH <sub>2</sub> O ( $A^{k}$ – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn,	
Cd, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb,	
Lu, Y; $B^V - P$ , As)	66
2.1.2.3. Получение $HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O(B^{V} - P, As)$	67
2.1.3. Синтез уранованадатов	68
2.1.3.1. Получение $A^{I}VUO_{6}$ nH <sub>2</sub> O ( $A^{I}$ – Na, K, Rb, Cs, Tl)	69
2.1.3.2. Получение $A^{k}(VUO_{6})_{k}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{k}$ – Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb,	
Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,	
Er, Tm, Yb, Lu, Y)	70

2.1.3.3. Получение (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	70
2.1.4. Синтез ураносиликатов и ураногерманатов	71
2.1.4.1. Получение $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O(A^{k} - Li, Na, K, Rb, Cs,$	
$NH_4$ , Sr, Ba; $B^{IV}$ – Si, Ge)	72
2.1.4.2. Получение $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O(A^{k} - Mg, Ca; B^{IV} - Si, Ge)$	73
2.1.4.3. Получение $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O(A^{k} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn;$	
$B^{IV}$ – Si, Ge)	74
2.1.4.4. Получение $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O(A^{k} - La, Ce, Pr, Nd, Sm,$	
Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B <sup>IV</sup> – Si, Ge)	75
2.1.5. Синтез ураноборатов	76
2.2. Методы исследования состава и строения оксидно-солевых	
соединений урана	77
2.2.1. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия	78
2.2.2. Гравиметрия	80
2.2.3. Рентгенография	80
2.2.4. ИК спектроскопия	81
2.2.5. Термический анализ	81
2.3. Методы исследования гетерогенных водно-солевых систем	
оксидно-солевых соединений урана (VI)	82
2.3.1. Получение гетерогенных водно-солевых систем	83
2.3.2. Потенциометрия	84
2.3.3. Фотометрия	84
2.3.3.1. Методики определения урана (VI) в водных растворах	85
2.3.3.2. Методики определения фосфора (V), мышьяка (V),	
кремния (IV) и германия (IV) в водных растворах	88
2.3.3.3. Методика определения ванадия (V) в водных растворах	89
2.3.3.4. Методика определения бора (III) в водных растворах	90
2.3.3.5. Методика определения щелочных элементов в водных	
растворах	90

2.3.3.6. Методика определения щелочноземельных элементов в	
водных растворах	91
2.3.3.7. Методики определения d-переходных элементов в	
водных растворах	92
2.3.3.8. Методики определения редкоземельных элементов в	
водных растворах	93
2.3.4. Турбидиметрия и нефелометрия	94
2.3.5. Седиментационный анализ	95
2.4. Используемые реактивы	95
2.5. Моделирование гетерогенных равновесий в водно-солевых	
системах соединений урана (VI)	96
2.5.1. Расчет констант равновесия гетерогенных реакций	
растворения соединений урана (VI)	97
2.5.2. Расчет диаграмм состояния и кривых растворимости	104
2.5.3. Расчет стандартных функций Гиббса образования	
соединений урана (VI) и реакций с их участием	106
Глава 3. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов в насыщенных	
водных растворах	109
3.1. Особенности формирования и строение уранофосфатов и	
ураноарсенатов	112
3.1.1. Уранофосфаты и ураноарсенаты состава А <sup>I</sup> В <sup>V</sup> UO <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O	
(AI - H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH4; BV - P, As)	114
3.1.2. Уранофосфаты и ураноарсенаты состава А <sup>II</sup> (В <sup>V</sup> UO <sub>6</sub> )₂∙nH <sub>2</sub> O	
$(A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba; B^{V} - P, As)$	120
3.1.3. Уранофосфаты и ураноарсенаты состава А <sup>II</sup> (В <sup>V</sup> UO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ⋅nH <sub>2</sub> O	
$(A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; B^{V} - P, As)$	122
3.1.4. Уранофосфаты и ураноарсенаты состава А <sup>Ш</sup> (В <sup>V</sup> UO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ⋅nH <sub>2</sub> O	
(A <sup>III</sup> – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Al, Ga;	
$B^{V} - P$ , As)	124

3.2. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава А <sup>I</sup> B <sup>V</sup> UO <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O	
(AI – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH4; BV – P, As) в водных растворах	129
3.2.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
соединений $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{I}$ – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> ; $B^{V}$ – P, As)	
в водных растворах	130
3.2.2. Растворимость соединений $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{I}$ – H, Li, Na,	
K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> ; B <sup>V</sup> – P, As) в водных растворах	138
3.2.3. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов	
соединений $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{I}$ – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> ; $B^{V}$ – P, As)	144
3.2.4. Исследование продуктов конверсии соединений $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH <sub>2</sub> O	
(AI - H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH4; BV - P, As)	147
3.2.4.1. Строение и свойства уранофосфорной и ураномышьяковой	
кислот состава $HB^{V}UO_{6}$ $nH_{2}O$	148
3.2.4.2. Строение и свойства фосфатов и арсенатов уранила	
$(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$	152
3.2.4.3. Строение и свойства гидратированных оксидов урана (VI)	
UO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	165
3.2.4.4. Строение и свойства уранатов щелочных элементов	175
3.2.5. Количественная оценка равновесий в системе « $A^{I}B^{V}UO_{6}$ · $nH_{2}O_{(\kappa)}$	
– водный раствор» (A <sup>I</sup> – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> ; B <sup>V</sup> – P, As)	181
3.3. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава	
$A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{II}$ – Mg, Ca, Sr, Ba; $B^{V}$ – P, As) в водных растворах	188
3.3.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
соединений $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{II}$ – Mg, Ca, Sr, Ba; $B^{V}$ – P, As)	
в водных растворах	189
3.3.2. Растворимость соединений $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O(A^{II} - Mg, Ca, Sr,$	
Ва; В <sup>V</sup> – Р, Аs) в водных растворах	195

	3.4. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава	
	$A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{II}$ – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; $B^{V}$ – P, As) в водных	
	растворах	202
	3.4.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
	соединений А <sup>II</sup> (В <sup>V</sup> UO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (А <sup>II</sup> – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb;	
	В <sup>V</sup> – Р, Аs) в водных растворах	202
	3.4.2. Исследование продуктов конверсии соединений	
	$A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O(A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; B^{V} - P, As)$	208
	3.4.3. Растворимость соединений $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O(A^{II} - Mn, Co,$	
	Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; B <sup>V</sup> – P, As) в водных растворах	215
	3.5. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава	
	$A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3} \cdot nH_{2}O(A^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,$	
	Tm, Yb, Lu, Y; B <sup>V</sup> – P, As) в водных растворах	221
	3.5.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
	соединений $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}$ ·nH <sub>2</sub> O $A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{III}$ – La, Ce, Pr,	
	Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; $B^V - P$ , As) в водных	
	растворах	222
	3.5.2. Исследование продуктов конверсии соединений	
	$A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{III}$ – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,	
	Tm, Yb, Lu, Y; $B^V - P$ , As)	225
	3.5.3. Растворимость соединений $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O(A^{III} - La, Ce, Pr,$	
	Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B <sup>V</sup> – P, As) в водных	
	растворах	233
ГJ	ава 4. Состояние уранованадатов в насыщенных водных растворах	244
	4.1. Особенности формирования и строение уранованадатов различных	
	элементов	247
	4.1.1. Влияние размерного параметра А <sup>k+</sup> на формирование структуры	
	уранованадатов $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}$ ·n $H_{2}O$	248

112 Роли межелоерих этомор и молекул роли в формирорании	
	• • •
структуры уранованадатов А <sup>к</sup> (В <sup>+</sup> UO <sub>6</sub> ) <sub>k</sub> ·nH <sub>2</sub> O	249
4.2. Состояние уранованадатов щелочных и щелочноземельных	
элементов в водных растворах	255
4.2.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
соединений $A^{k}(VUO_{6})_{k}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{k}$ – Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba)	
в водных растворах	255
4.2.2. Синтез, строение и свойства ванадата уранила состава	
$(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$	262
4.2.2.1. Строение и свойства ванадата уранила состава	
$(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$	263
4.2.2.2. Состояние ванадата уранила состава (UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O в	
водных растворах	267
4.2.3. Растворимость соединений $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O(A^{k} - Li, Na, K,$	
Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba) в водных растворах	271
4.2.4. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов	
соединений $A^{k}(VUO_{6})_{k}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{k}$ – Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba)	276
4.3. Состояние уранованадатов d-переходных и редкоземельных	
элементов в водных растворах	278
4.3.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
соединений $A^{k}(VUO_{6})_{k}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{k}$ – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, La,	
Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) в водных	
растворах	279
4.3.2. Растворимость соединений $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O(A^{k} - Mn, Co, Ni,$	
Cu, Zn, Cd, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu,	
Y) в водных растворах	283
Глава 5. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов в насыщенных	
водных растворах	293

5.1. Особенности формирования и строение ураносиликатов и	
ураногерманатов	297
5.1.1. Ураносиликаты и ураногерманаты состава А <sup>I</sup> HB <sup>IV</sup> UO <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O	
$(A^{I} - Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4; B^{IV} - Si, Ge)$	298
5.1.2. Ураносиликаты и ураногерманаты состава А <sup>II</sup> (HB <sup>IV</sup> UO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	
$(A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba; B^{IV} - Si, Ge)$	303
5.1.3. Ураносиликаты и ураногерманаты состава А <sup>II</sup> (HB <sup>IV</sup> UO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	
$(A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn; B^{IV} - Si, Ge)$	306
5.1.4. Ураносиликаты и ураногерманаты состава А <sup>III</sup> (HB <sup>IV</sup> UO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	
(A <sup>III</sup> – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y;	
$B^{IV}$ – Si, Ge)	309
5.2. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава	
$A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{I}$ – Li, Na, K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> ; $B^{V}$ – Si, Ge) в водных	
растворах	
5.2.1. Кинетика растворения и равновесие в системе	
« $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ · $nH_{2}O_{(\kappa)}$ – водный раствор»	316
5.2.2. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
соединений $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ ·n $H_{2}O$ ( $A^{I}$ – Li, Na, K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> ,	
В <sup>V</sup> – Si, Ge) в водных растворах	317
5.2.3. Растворимость соединений $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{I}$ – Li, Na, K,	
Rb, Cs, NH <sub>4</sub> ; B <sup>V</sup> – Si, Ge) в водных растворах	325
5.2.4. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов	
соединений $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ ·n $H_{2}O$ ( $A^{I}$ – Li, Na, K, Rb, Cs, NH <sub>4</sub> ; $B^{V}$ – Si, Ge)	332
5.3. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава	
$A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O (A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba, Pb; B^V - Si, Ge)$ в водных	
растворах	335
5.3.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ и $A^{II}B^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ ( $A^{II} - Mg$ , Ca, Sr,	
Ba, Pb; B <sup>V</sup> – Si, Ge) в водных растворах	336

5.3.2. Растворимость соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ и	
$A^{II}B^{IV}UO_6$ ·nH <sub>2</sub> O ( $A^{II}$ – Mg, Ca, Sr, Ba, Pb; $B^V$ – Si, Ge) в водных	
растворах	343
5.4. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава	
$A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ( $A^{II}$ – Mn, Co, Ni, Cu, Zn; $B^V$ – Si, Ge) в водных	
растворах	353
5.4.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ( $A^{II} - Mn$ , Co, Ni, Cu, Zn; $B^V - Si$ , Ge)	
в водных растворах	353
5.4.2. Растворимость соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O (A^{II} - Mn, Co, Co)_2 \cdot nH_2O (A^{II} - Mn, Co)$	
Ni, Cu, Zn; B <sup>V</sup> – Si, Ge) в водных растворах	361
5.4.3. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов	
соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ( $A^{II} - Mn$ , Co, Ni, Cu, Zn; $B^V - Si$ , Ge)	369
5.5. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава	
A <sup>III</sup> (HB <sup>IV</sup> UO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O (A <sup>III</sup> – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,	
Tm, Yb, Lu, Y; B <sup>V</sup> – Si, Ge) в водных растворах	371
5.5.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия	
соединений A <sup>III</sup> (HB <sup>IV</sup> UO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O (A <sup>III</sup> – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd,	
Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B <sup>V</sup> – Si, Ge) в водных растворах	372
5.4.2. Растворимость соединений $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ ( $A^{III}$ – La, Ce,	
Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B <sup>V</sup> – Si, Ge) в	
водных растворах	380
Глава 6. Состояние ураноборатов в насыщенных водных растворах	393
6.1. Особенности формирования и строение ураноборатов	394
6.2. Состояние ураноборатов в водных растворах	401
Заключение	413
Выводы	424
Список литературы	429
Приложения	471

#### введение

#### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Цепная ядерная реакция деления урана является одним из величайший открытий ХХ столетия в истории науки и техники, принесшим человечеству самое разрушительное оружие и самый мощный и эффективный источник энергии в виде атомных электростанций. Это открытие демонстрирует собой понастоящему инновационный путь развития научно-технического прогресса, в котором от первых теоретических решений до их практической реализации, завершившейся 16 июля 1945 года взрывом первой атомной бомбы, прошло всего лишь пять с небольшим лет. С тех пор, вот уже более 60 лет с переменным успехом продолжаются дискуссии о роли, значимости, вреде и пользе атомной энергетики для всего человечества. Медленно, но верно, приходит понимание того, что правильное решение лежит где-то посередине между абсолютным приоритетом в развитии атомной энергетики и ее полным неприятием. В разных регионах мира, там, где это экономически выгодно, где нет иной альтернативы, там, где соблюдаются условия экологической безопасности, принимаются решения о строительстве все новых и новых объектов атомной энергетики. В этой связи неизбежно возникает экологически важная и очевидная проблема загрязнения окружающей среды не только ураном – основным компонентом ядерного топлива, но и продуктами его деления, и трансурановыми элементами. Происходит это в результате трудно прогнозируемых аварий, аналогичных тем, что имели место в Чернобыле или на Фукусиме, где наблюдались гигантские выбросы радиоактивных элементов в окружающую среду с катастрофическими последствиями для огромных жизненно важных территорий. Загрязнение окружающей среды радионуклидами имеет место и на безаварийно работающих объектах атомной отрасли: на урановых рудниках через отвальные породы, на обогатительных фабриках и химических заводах, производящих ядерное топливо, при переработке, хранении и захоронении радиоактивных отходов. Проблема радиоактивного загрязнения окружающей среды возникает там, где

функционируют предприятия атомной энергетики. Для ее минимизации необходимы новые научные знания о направлениях миграции урана и сопутствующих ему радионуклидов в окружающую среду, о химической и структурной совместимости урана с многообразием элементного состава природной среды, о составе, строении и свойствах образующихся при этом соединениях, их химической и кристаллохимической систематике.

В этой связи большой научный и практический интерес представляет получение и исследование неорганических оксидно-солевых соединений урана (VI) с элементами I-VIII групп Периодической системы, общую формулу которых можно представить в следующем виде xA<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·yB<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, где А<sup>k</sup> – щелочные, щелочноземельные, d-переходные и редкоземельные элементы, В<sup>т</sup> – элементы широкого спектра степеней окисления. В целом эти соединения включают весьма представительный набор элементов, В полной мере отражающий химический состав технологических и природных сред, с которыми взаимодействует уран и другие радионуклиды на различных стадиях ядернотопливного цикла и в биосфере. Они могут образовываться на любых этапах переработки сырья для атомной энергетики и отработанного ядерного топлива и являются наиболее вероятными формами связывания техногенного урана в окружающей среде. Многие из этих соединений являются природными минералами и интерес к их исследованию, непосредственно связанный с практическим использованием, имеет достаточно длинную историю и уходит своими корнями в начало XVIII века, когда была организована первая целенаправленная добыча радиоактивных руд на базе серебряных рудников в Яхимове. В то время природные соединения урана извлекали как побочный продукт горной промышленности в Саксонии, Богемии, Корнуолле и на других рудниках, а их исследования ограничивались разработкой способов выделения для использования в качестве желтого пигмента в стекольной и керамической промышленности. После открытия в конце XIX века явления радиоактивности, выделения неизвестных ранее радия и полония, использование соединений урана получило новое направление. В период до начала 2-ой мировой войны уранодобывающая промышленность была направлена на извлечение радия и его использование для создания светящихся составов для часов, оружейных прицелов и других приборов. Лишь в 40-х годах прошлого века урановую руду стали добывать ради самого урана для производства топлива АЭС и компонентов атомного оружия. В XX веке наблюдались три максимума добычи минеральных соединений урана: 1956 - 60, 1967 - 71 и 1976 - 82. Эти периоды совпадают с интенсивным развитием атомной промышленности, наработкой большого количества оружейного урана и сопровождаются значительным всплеском числа научных публикаций в области химии и физики урансодержащих соединений. Практический интерес к исследованию соединений урана в последние годы связан, с одной стороны, с накоплением большого количества отработанного топлива и радиоактивных отходов топливного цикла в виде химически активных и токсичных соединений, с другой стороны, ограниченностью разведанных природных ресурсов урана, растущей дороговизной их добычи и ростом мировых цен на природный уран.

Имеющаяся в научной литературе информация, относящаяся к сложным неорганическим соединениям урана (VI), посвящена преимущественно их синтезу в лабораторных условиях, исследованию кристаллографических характеристик, функционального состава и термической устойчивости. Любое направление использования урансодержащих соединений невозможно без информации об их состоянии в водных средах. Несмотря на успехи газовых и расплавных технологий, используемых в атомной отрасли, большинство процессов в рамках ядерного энергетического комплекса проводится с использованием водной фазы. В этой связи в научной литературе в последнее время возросло число публикаций, посвященных развитию способов извлечения урана из водных растворов и различных технологических сред, изучению устойчивости соединений при Однако лействии агрессивных сред. химическая устойчивость кислородсодержащих соединений урана (VI) до настоящего времени исследована

ограниченно, работы ПО ионным равновесиям немногочисленны И противоречивы. Они затрагивают, главным образом, изучение синтетических аналогов широко распространенных минералов и не выходят за рамки определения растворимости соединений в кислой среде. Поэтому исследование состояния урансодержащих соединений вторичного происхождения, образующихся в условиях окружающей среды в водных средах, предполагает рассмотрение целого комплекса вопросов. Вероятно, наиболее важным и первичным является установление структурной и химической совместимости урана (VI) с многообразием элементов окружающей среды, определяющим возможность образования и существования индивидуальных кристаллических фаз изучение кислотно-основных He менее С ИХ участием. важно границ существования соединений урана, конверсия последних в фазы вторичного происхождения, определение строения состава И продуктов конверсии, термодинамические исследования растворов соединений урана и их твердых фаз, изучение диаграмм состояния, определение растворимости и других свойств соединений в гетерогенных водно-солевых системах.

Оксидно-солевые соединения урана (VI) могут включать в свой состав координационными многие элементы с различными возможностями, электронным строением, размерными параметрами. Они могут образовывать представительные ряды соединений с широким спектром практически важных физических и химических свойств. В этой связи они представляют несомненный научный интерес И являются важными объектами для постановки фундаментальных модельных исследований с установления целью закономерностей изменения физико-химических свойств в зависимости от состава, строения и других характеристик.

Изложенное выше позволяет считать, что исследования в области синтеза, установление закономерностей структурообразования и химии водных растворов новых неорганических оксидно-солевых соединений урана с элементами I – VIII групп Периодической системы являются актуальными.

#### Цель и задачи работы

В диссертационной работе развивается научное направление «Химия сложных оксидно-солевых соединений урана (VI). Синтез, строение, состояние в водных растворах».

Целью диссертационной работы является исследование химической и структурной совместимости урана (VI) с различными элементами Периодической системы с образованием индивидуальных кристаллических соединений и изучение их состояния в водных растворах.

Для достижения цели диссертационного исследования решались следующие задачи:

- Разработка методов синтеза и получение оксидно-солевых соединений урана с элементами I – VIII групп Периодической системы, среди которых уранофосфаты, ураноарсенаты, уранованадаты, полиуранаты, ураносиликаты, ураногерманаты, уранобораты щелочных, щелочноземельных, d-переходных, редкоземельных и других элементов.
- Теоретическое рассмотрение и обоснование основных закономерностей структурной и химической совместимости элементов в составе сложных оксидно-солевых соединений урана (VI) с использованием представлений о размерных параметрах структурообразующих атомов, их электронном строении, координационных возможностях.
- Изучение состава, строения и свойств новых оксидно-солевых соединений урана (VI) методами химического и рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской дифрактометрии, дифференциального термического анализа, колебательной спектроскопии и другими методами анализа и исследования.
- 4. Исследование особенностей формирования структуры соединений урана (VI) с элементами I VIII групп Периодической системы, включающее изучение структурного подобия, установление их принадлежности известным структурным классам, проведение структурной классификации, определение размерных кристаллохимических границ,

лимитирующих их существование.

- 5. Исследование состояния оксидно-солевых соединений урана (VI) в водных растворах, включающее определение химической устойчивости и растворимости соединений в зависимости от кислотности среды, ионномолекулярного состава, присутствия комплексообразующих реагентов, ионной силы и других свойств водной фазы.
- 6. Изучение качественного и количественного состава равновесных растворов и твердых донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах соединений урана (VI), включающее идентификацию продуктов конверсии, установление их состава и строения.
- Исследование процессов конверсии оксидно-солевых соединений урана (VI) с элементами I – VIII групп Периодической системы в водных растворах в другие химические соединения в зависимости от кислотности водной фазы, элементного состава и строения исследуемых соединений, установление кислотно-основных границ их существования.
- 8. Исследование химического и функционального состава, определение рентгенографических характеристик, изучение термической и химической устойчивости в широком интервале изменения температур и свойств агрессивных водных растворов соединений вторичного происхождения, образующихся в гетерогенных водно-солевых системах соединений урана (VI).
- Установление закономерностей образования вторичных донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах оксидно-солевых соединений урана (VI), изучение причин и механизмов конверсии соединений урана в водных растворах.
- 10.Разработка на основе аппарата равновесной термодинамики физикохимической модели состояния гетерогенных водно-солевых систем исследуемых соединений урана (VI) с учетом совокупности гомогенных равновесий в растворе и твердой фазе.

- 11.Использование результатов физико-химического моделирования для расчета произведений растворимости, термодинамических функций и других констант.
- 12. Моделирование состояния оксидно-солевых соединений урана (VI) в водных растворах в широком диапазоне изменения свойств водной фазы. Построение диаграмм состояния урана (VI) и других структурообразующих элементов в равновесных водных растворах и в донных фазах.

#### <u>Научная новизна работы</u>

Диссертационная работа представляет собой комплексное физикохимическое исследование неорганических оксидно-солевых соединений урана с элементами I – VIII групп Периодической системы широкого спектра степеней окисления как форм существования урана в окружающей среде и различных технологических процессах. Работа является первым систематическим исследованием состояния соединений урана (VI) в водных растворах и включает синтез новых соединений, исследование их состава, строения, физико-химических свойств и других характеристик.

В диссертации разработаны и предложены методы синтеза большого массива оксидно-солевых соединений урана (VI) и получены индивидуальные кристаллические фазы полиуранатов, ураноборатов, ураносиликатов, ураногерманатов, уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов, включающие более 200 соединений.

Исследован состав, строение, закономерности структурообразования всех синтезированных (VI), особенности соединений урана установлены зависимости формирования ИХ структуры В OT размерных параметров структурообразующих атомов, их электронного строения и координационных возможностей, проведена структурная классификация и определены размерные кристаллохимические границы, лимитирующиее их существование. Определены

рентгенографические, кристаллографические, ИК спектроскопические и другие характеристики всех вновь синтезированных соединений.

Предложена новая методология комплексного исследования оксидносолевых соединений урана (VI) в водных растворах в широком интервале изменения свойств водной среды: кислотности, ионной силы ионномолекулярного состава, присутствия комплексообразующих реагентов и других факторов. Впервые установлены эффекты конверсии оксидно-солевых соединений урана (VI) в другие по составу и строению фазы, определены кислотно-основные интервалы ИХ существования В водных растворах, идентифицированы продукты конверсии, проведено их комплексное структурное и физико-химическое исследование, дано объяснение причин, механизмов и закономерностей конверсии.

Исследован качественный и количественный состав водных растворов, находящихся в равновесии с оксидно-солевыми соединениями урана (VI), определена растворимость этих соединений в широком интервале кислотности, ионной силы и ионно-молекулярного состава растворов. На базе полученных экспериментальных данных математического аппарата равновесной И разработана физико-химическая термодинамики количественная модель, позволяющая проводить расчеты состояния различных практически важных равновесий в гетерогенных водно-солевых растворах исследуемых соединений (VI). Расчетные произведений растворимости, констант урана значения равновесия реакций растворения, термодинамических функций и ионномолекулярного состава равновесных растворов подтверждены экспериментально и соответствующими литературными данными.

На основании проведенных исследований разработаны рекомендации возможных направлений практического использования оксидно-солевых соединений урана (VI).

#### Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование большого массива оксидно-солевых соединений урана (VI) (более 200 соединений) является залогом дальнейшего развития химии урана, как

элемента, составляющего основу ядерно-топливного цикла. Представленные в диссертации теоретические и экспериментальные результаты необходимы для выбора наиболее эффективных схем, ограничивающих миграцию радиоактивных элементов техногенного происхождения при их попадании в окружающую среду, для оптимизации режимов различных технологических процессов с участием урана и других экологически опасных радиоактивных нуклидов. Они являются неотъемлемой частью работ, направленных на получение новых соединений урана и использование их в процессах высокоэффективного связывания радионуклидов в универсальные, химически и термически устойчивые матричные кристаллические образования.

Всестороннее и систематическое исследование состояния сложных оксидносолевых соединений урана с элементами практически всех групп Периодической системы с различными координационными возможностями, степенями окисления и размерными параметрами структурообразующих атомов в водных растворах с широким диапазоном кислотности, ионной силы и многообразием ионномолекулярного состава позволило получить объективную и практически важную информацию о физико-химии процессов формирования труднорастворимых соединений урана в условиях окружающей среды и технологических процессов.

Разработанные методики синтеза позволят воспроизводимо получать кристаллические образцы соединений для их практического использования. Информация функциональном и 0 элементом составе синтезированных соединений, рентгенографических данных, термической устойчивости, растворимости, значениях произведений растворимости и термодинамических функциях и других характеристик большого числа новых оксидно-солевых соединений урана (VI) может быть включена в соответствующие справочные пособия и использована при изучении различных процессов с участием исследованных соединений.

Предложенная количественная физико-химическая модель состояния гетерогенных водно-солевых систем соединений урана (VI) может быть использована для прогнозирования состояния урансодержащих соединений в

водных растворах и использована для решения целого ряда практических задач, связанных с поведением радионуклидов природного и техногенного происхождения в биосфере.

Рассмотренные в диссертации закономерности и обобщения, а также большой экспериментальный материал по новым классам, структурным рядам и отдельным соединениям, представляют несомненный интерес для исследователей, работающих в области неорганической химии и радиохимии, и могут быть включены в соответствующие лекционные курсы и учебные пособия.

#### Методология и методы исследования

В диссертационной работе для изучения состояния сложных оксидносолевых соединений урана (VI) с элементами I – VIII групп Периодической системы в гетерогенных водно-солевых системах использованы современные методы анализа и исследования, среди которых порошковая рентгенография, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, ИК и УФ спектроскопия, дифференциальный термический анализ и целый ряд других методов.

#### Положения, выносимые на защиту

- методы синтеза оксидно-солевых соединений урана с элементами I VIII групп Периодической системы, таких как полиуранаты, уранобораты, ураносиликаты, ураногерманаты, ураноарсенаты, уранованадаты, уранофосфаты щелочных, щелочноземельных, d-переходных, редкоземельных и других элементов;
- закономерности структурной и химической совместимости элементов в составе сложных оксидно-солевых соединений урана (VI), основанные на представлении о размерных параметрах структурообразующих атомов, их электронном строении, координационных возможностях;
- совокупность данных о составе, строении и свойствах новых оксидносолевых соединений урана (VI), полученных методами химического и рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской дифрактометрии, колебательной спектроскопии, дифференциально-сканирующей

калориметрии и другими методами анализа и исследования;

- закономерности формирования структуры соединений урана (VI) с элементами I – VIII групп Периодической системы, включающие структурное подобие, принадлежность известным структурным классам, структурную классификацию, определение размерных кристаллохимических границ, лимитирующих их существование;
- состояние оксидно-солевых соединений урана (VI) в водных растворах, включая определение химической устойчивости и растворимости соединений в зависимости от кислотности среды, ионно-молекулярного состава, присутствия комплексообразующих реагентов, ионной силы и других свойств водной фазы;
- качественный и количественный состав равновесных растворов и твердых донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах соединений урана (VI), включая природу продуктов конверсии, их состава и строение;
- процессы конверсии оксидно-солевых соединений урана (VI) с элементами
  I VIII групп Периодической системы в водных растворах в другие химические соединения в зависимости от кислотности водной фазы, элементного состава и строения исследуемых соединений, установление кислотно-основных границ их существования;
- химический и функциональный состав, рентгенографические характеристики, термическая и химическая устойчивость в широком интервале изменения температур и свойств агрессивных водных растворов соединений вторичного происхождения, образующихся в гетерогенных водно-солевых системах соединений урана (VI);
- закономерности образования вторичных донных фаз в гетерогенных водносолевых системах оксидно-солевых соединений урана (VI), результаты изучения причин и механизмов конверсии соединений урана в водных растворах;
- физико-химическую модель состояния гетерогенных водно-солевых систем

исследуемых соединений урана (VI), разработанную на основе аппарата равновесной термодинамики с учетом совокупности гомогенных равновесий в растворе и твердой фазе;

- произведения растворимости, термодинамические функции и другие константы соединений урана (VI) и реакций с их участием в водно-солевых растворах, рассчитанные с использованием физико-химической модели;
- результаты моделирования состояния оксидно-солевых соединений урана (VI) в водных растворах в широком диапазоне изменения свойств водной фазы, включающие диаграммы состояния урана (VI) и других структурообразующих элементов в равновесных водных растворах и в донных фазах.

#### Степень достоверности полученных результатов

В работе использован комплекс различных современных физических и физико-химических методов анализа и исследования сложных неорганических соединений, что в сочетании с опытом и профессионализмом коллектива, в котором выполнена работа, позволяет не сомневаться в высокой степени достоверности полученных результатов.

#### Апробация работы

Результаты исследований опубликованы в 41 научной статье в центральных академических журналах, входящих в перечень ВАК, таких как Журнал неорганической химии, Радиохимия, Журнал общей химии, Journal of radioanalytical and nuclear chemistry и других.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня, в том числе на XI Конференции по химии высокочистых веществ (Нижний Новгород, 2000); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); Всероссийском научном симпозиуме по термохимии и калориметрии (Нижний Новгород, 2004); IX Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, 2004); 15<sup>th</sup> Radiochemical Conference (Marianske Lazne, Czech Republic,

2006); Пятой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2006» (Дубна, 2006); Х Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, 2007); Шестой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009» (Москва, 2009); III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России» (Краснодар, 2009); 16<sup>th</sup> Radiochemical Conference (Marianske Lazne, Czech Republic, 2010); 3rd - International Nuclear Chemistry Congress (Palermo, Italy, 2011); Седьмой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (Димитровград, 2012); 21<sup>st</sup> International Conference Nuclear Energy for New Europe (Ljubjana, Slovenia, 2012).

#### Объем и структура работы

Диссертация состоит ИЗ введения, 6 глав. заключения, выводов, библиографии и приложения. Она содержит 492 страницы машинописного текста, включает 91 рисунок, 106 таблиц основного текста и 19 таблиц приложения. 419 Список цитированной литературы состоит ИЗ наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

#### Благодарности

Ряд исследований проведен при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (00-03-32532-а, 06-03-42530-з); Министерства образования и науки РФ по программе проведения молодыми учеными научных исследований в ведущих научно-педагогических коллективах (PD02-1.3-110, № 14.B37.21.0812); Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002 – 2006 годы по мероприятию «Проведение молодыми учеными приоритетным научных исследований ПО направлениям науки, высоких технологий И образования» ПО приоритетному направлению «Развитие инфраструктуры» (№ 02.442.11.7127); Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы»; Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной

России на 2009 – 2013 годы» по направлению «Радиохимия. Химия высоких энергий» (№ П844, № П369).

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному консультанту д.х.н., профессору Н.Г. Чернорукову за помощь в обсуждении результатов и написании диссертации, сотрудникам, аспирантам и студентам кафедры аналитической химии и кафедры химии твердого тела за помощь в проведении эксперимента.

Диссертация представляет собой обобщение результатов автора, полученных непосредственно им, а также совместно с аспирантами ННГУ Пыховой Ю.П., Захарычевой Н.С., Аровой М.И., Страховой Е.Ю., Ерёминой А.А., Костровой Е.А., Чаплиёвой К.А., проводивших исследования под руководством или при непосредственном участии соискателя.

## ГЛАВА 1 УРАН – ГЛАВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ СОВРЕМЕННОЙ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

"Убежденный в том, что исследование урана, начиная с его природных источников, приведет еще ко многим новым открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет предмет для новых исследований, особо тщательно заниматься урановыми соединениями".

Д.И. Менделеев, 1872 г.

Уран – один из элементов Периодической системы, положивший начало становлению новейших отраслей науки и техники от создания атомного оружия массового уничтожения до использования атомной энергии в мирных целях. В уране в максимальной степени выражены свойства, которые могут быть использованы как во зло, так и на пользу человечества. К сожалению, это две стороны одной монеты, и какой стороной эта монета упадет, зависит от того, кто и как ее подбрасывает. Уран как никакой другой элемент, определил развитие новейшей истории второй половины ХХ столетия.

Завершилось второе столетие в истории исследований урана. Началось очередное, третье. Что оно принесет исследователям урана? Будет ли оно таким же плодотворным? А что принесет уран человечеству? Не иссякнут ли, его мировые запасы в ближайшем будущем и как в этом случае будет развиваться атомная энергетика? Несомненно одно, проблемы экологии в связи с ураном и ядерной энергетикой уже заявили о себе во весь голос. Количество отработанного ядерного топлива, основную массу которого составляет уран-238, достигло опасного уровня. Вероятно, наступившее третье тысячелетие будет временем, когда от исследователей потребуются ответы на эти и другие вопросы.

#### 1.1. От открытия урана до становления и развития атомной энергетики

В средневековых рукописях сохранились записи о том, что рудокопы, занимавшиеся добычей серебра в предгорьях Южной Германии и Чехии, часто находили черный тяжелый по весу минерал, называвшийся в то время смоляной обманкой. Первым обстоятельным исследованием этого минерала занялся немецкий химик Мартин Генрих Клапрот в 1789 году. В результате последовательной кислотно-щелочной обработки минерала он получил спекшуюся массу черного цвета с вкраплениями в нее небольших частиц металла. М. Клапрот назвал новый металл ураном в честь открытой в 1781 году планеты Уран. Почти пятьдесят лет уран ошибочно отождествляли с оксидом UO<sub>2</sub>, полученным М. Клапротом при восстановлении урановой смолки и лишь в 1840 году Э.М. Пелиго получил металлический уран восстановлением тетрахлорида урана металлическим калием.

До конца XIX столетия уран рассматривался как один из многих известных в то время элементов, как последний среди равных, отличающийся лишь своей химической индивидуальностью. В 1896 году в науке произошло знаменательное событие радиоактивности. Продолжая \_ открытие исследования отца Э. Беккереля и изучая явление фосфоресценции, А. Беккерель обнаружил, что ураносульфат калия и другие соединения урана самопроизвольно без всякой видимой затраты внешней энергии способны испускать невидимые лучи [225]. Эти лучи, первоначально названные лучами Беккереля, представляющие в случае урана поток α-частиц и γ-квантов, стали называть радиоактивным излучением, а сами По атомы, ИХ испускающие, радиоактивными атомами. предложению А. Беккереля изучением открытого им феномена занялись работавшие в Парижском университете исследователи Пьер и Мария Кюри. В течение двух лет они изучали природу лучей Беккереля и в 1898 году ввели в науку понятие радиоактивности и выделили из урановой смоляной руды U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> два новых радиоактивных элемента – полоний и радий [254, 255]. За открытие радиоактивности А. Беккерель и супруги Кюри в 1903 году были удостоены Нобелевской премии. Изучением феномена радиоактивности занимались и другие ученые, а уран стал

предметом многочисленных исследований и открытий. В 1905 году Б.Б. Болтвуд показал, что уран является источником целого ряда последовательных радиоактивных превращений, завершающихся образованием нерадиоактивного свинца-206 [231]. Этот ряд получил название радиоактивного семейства урана-238. Выделение остальных представителей семейства урана было сопряжено с, казалось бы, непреодолимыми проблемами, получившими отражение в химической символике. Дело в том, что наряду с открытием новых элементов – радия, радона, протактиния, полония, среди членов ряда были представители, не поддающиеся химической идентификации. Считать их новыми неизвестными ранее элементами было нельзя, поскольку для них не находилось места в Периодической системе. Этим псевдоновым элементам были даны экзотические названия в честь элемента, от которого они вели свое происхождение, типа уран- $X_1$ , уран- $X_2$ , уран-II, ионий, радий-А и тому подобное. В тот же период было обнаружено аналогичное семейство тория-232, а несколько позже и семейство актиноурана (урана-235), хотя элемента с таким названием в Периодической системе не существует. Покров неизвестности над химической природой членов радиоактивных семейств сохранялся до открытия в 1913 году явления изотопии [386]. Стало очевидным, что члены радиоактивных семейств с экзотическими названиями не более чем радиоактивные изотопы хорошо известных элементов, расположенных в Периодической системе между свинцом и ураном. За открытие явления изотопии его автор Ф. Содди был удостоен Нобелевской премии. К 1935 году было установлено (А. Демпстер), что природный уран состоит из трех изотопов: урана-238 (99.28 %), урана-235 (0.714 %) и урана-234 (0.0064 %).

В 30-е годы прошлого столетия были начаты многочисленные работы по искусственному получению трансурановых элементов. Исходным толчком к развитию этих работ послужило открытие в 1932 году Д. Чедвиком в лаборатории Э. Резерфорда новых элементарных частиц – нейтронов [248, 249]. Не несущие на себе электрического заряда, нейтроны беспрепятственно проникали в атомные ядра, вызывая ядерные превращения. При облучении

урана-238 нейтронами от радий-бериллиевого источника научной группой Э. Ферми была получена радиоактивность, принадлежащая неизвестным радионуклидам. Тщательный анализ полученных продуктов показал, что их радиоактивность не связана ни с одним из элементов с атомным номером от 86 для свинца до 92 для урана. Ввиду этого Э. Ферми и его сотрудники отнесли эти радиоактивные продукты к элементам с атомным номером выше 92, т.е. к трансурановым элементам. Исследователи из Германии О. Ган и Ф. Штрассман, повторив эксперименты Э. Ферми, смогли выделить из облученного нейтронами раствора урановой соли осадок, содержащий радионуклид – полный аналог бария. Так, поиски трансурановых элементов неожиданно привели к открытию деления ядра [290]. За это открытие авторы были удостоены Нобелевской премии. Так часто бывает в науке, упорство и настойчивость исследователей приводят к великим открытиям, более важным, чем решение первоначальной задачи. В дальнейшем события вокруг деления урана развивались с удивительной стремительностью. О. Ган и Ф. Штрассман опубликовали свое открытие в первых числах января 1939 года. В середине января 1939 года сотрудники Н. Бора О. Фриш и Л. Майтнер, ранее работавшие с О. Ганом, высказали предположение, что поглощение нейтрона ядром урана может вызывать расщепление ядра на две части, сопровождающееся выделением колоссального количества энергии [338]. К концу 1939 года в открытой печати появилось не менее сотни аналогичных публикаций, в результате чего было установлено, что такие элементы как торий, протактиний и уран могут делиться под действием нейтронов на два осколка, являющихся изотопами элементов средней части Периодической системы от селена (Z = 34) до лантана (Z = 57). Осколки обладают огромной кинетической энергией, радиоактивными являются нуклидами И В результате последовательного β-распада в конечном счете превращаются в стабильные изотопы. В конце 1939 года И. Жолио-Кюри и независимо Э. Ферми установили, что в процессе деления ядра урана-238 выбрасывается от двух до трех быстрых нейтронов, которые при определенных условиях могут обеспечить цепной

механизм развития реакции деления с мгновенным выделением колоссального количества энергии [219, 304].

В конце 1940 года произошло еще одно знаменательное событие, связанное с ураном. Э. Макмиллан, облучая мишень из природного урана мощным нейтронным потоком, полученным на циклотроне Калифорнийского университета, синтезировал первый искусственный трансурановый элемент [335]. пригласил ИЗ Йельского Будучи физиком, Э. Макмиллан университета профессора химии аналитика К. Эйбелсона для выделения и идентификации вновь полученного радиоактивного элемента. После двухмесячной работы они пришли к выводу о том, что получен неизвестный ранее элемент с порядковым номером 93. Они назвали его нептунием в честь планеты Нептун, расположенной в солнечной системе за планетой Уран. В том же году дошла очередь и до плутония. Первоначально плутоний был получен в 1940 году в результате облучения урана дейтронами на циклотроне Калифорнийского университета. Г. Сиборг и Э. Макмиллан, Д. Кеннеди и А. Уолл обнаружили среди продуктов еще один трансурановый элемент и назвали его в честь планеты Плутон, по аналогии с ураном и нептунием [377]. За открытие плутония Г. Сиборг и Э. Макмиллан были удостоены Нобелевской премии. Плутоний-239 открыл новую страницу в истории ядерной энергетики. По ядерно-физическим характеристикам он оказался весьма близким аналогом урана-235 и, как и последний, способен делиться под действием тепловых нейтронов. При этом в сравнении с ураном-235, плутоний-239 обладает существенным и бесспорным преимуществом. Проблема его выделения из облученного урана-238 в силу существенного различия в химических и физических свойствах намного проще в сравнении с задачей разделения природных изотопов <sup>238</sup><sub>92</sub> U и <sup>235</sup><sub>92</sub> U.

С 40-х годов начинается интенсивное развитие атомной отрасли в США, а затем с небольшим интервалом в СССР, Англии, Франции и позже в 60-е годы в Китае. Усилия ученых этих стран в тот период были направлены на использование урана-235 и плутония-239 в военных целях для изготовления

атомного оружия массового уничтожения. Несколько позже в 1954 году в СССР в г. Обнинске была пущена в эксплуатацию первая атомная электростанция на обогащенном уране, положившая начало массовому развитию атомной энергетики во всем мире. Исследования урана приобрели в 40 – 50 годы невиданный размах, начиная от поисков урановых месторождений, до получения ядерного топлива и переработки радиоактивных отходов.

Первая самоподдерживающаяся управляемая цепная реакция деления ядер была осуществлена 6 декабря 1942 года [227]. Группа физиков – иммигрантов из Европы Э. Ферми, Л. Сциллард, Г. Андерсон, В. Зинн построили первый в мире ядерный реактор под трибунами стадиона в центре Чикаго. Он состоял из графитовых блоков высокой чистоты, между которыми были расположены блоки шаровой формы из природного металлического урана. Быстрые нейтроны, появляющиеся в результате деления ядер урана-235, замедлялись графитом до тепловых энергий и с более высоким эффективным сечением захвата вызывали новые деления урана-235. Так генерировался мощный поток нейтронов, что при взаимодействии с ураном-238 привело к образованию плутония-239. На базе этого реактора 14 декабря 1943 года в США был построен первый универсальный уран-графитовый реактор, на котором были наработаны первые граммы плутония-239 [295]. Вслед за ним для наработки плутония-239 в килограммовых количествах в Хэмфорде (США) 26 февраля 1944 года был пущен более мощный уран-графитовый реактор производительностью 6 кг плутония в месяц. На этом реакторе был наработан плутоний для бомбы «Толстяк», сброшенной на Нагасаки (Япония) 9 августа 1945 года [366]. Всего на промплощадке в Хэмфорде работало 8 реакторов. Все они в настоящее время остановлены.

Первый советский исследовательский реактор Ф-1 был введен в эксплуатацию в Москве в институте атомной энергии 25 декабря 1946 года под руководством И.В. Курчатова для наработки плутония-239. На его базе 8 июня 1948 года в СССР был введен в эксплуатацию первый промышленный уран-графитовый реактор А-1 (Аннушка) на необогащенном уране. Реактор находился в эксплуатации до 1987 года. На нем был наработан плутоний-239 для первой советской атомной бомбы, испытание которой было произведено 23 сентября 1949 года [7]. Затем в СССР были пущены в эксплуатацию и другие типы реакторов для наработки оружейного плутония-239, трития для термоядерного оружия и широкого спектра различных радиоактивных изотопов. В конце XX века в России на различных стадиях эксплуатации находилось 18 промышленных реакторов для получения плутония. После 2008 года в работе осталось лишь два промышленных реактора.

В настоящее время основным и, вероятно, наиболее важным потребителем урана в мире остаётся атомная промышленность. Для изготовления атомного или ядерного оружия изотоп  ${}^{238}_{92}$ U подвергается превращению в оружейный плутоний  ${}^{239}_{94}$ Pu. Происходит это в специальных ядерных реакторах-размножителях, работающих на быстрых нейтронах. В таких реакторах  ${}^{238}_{92}$ U обогащен изотопом  ${}^{235}_{92}$ U, деление которого обеспечивает необходимый уровень быстрых нейтронов, достаточных не только для получения  ${}^{239}_{94}$ Pu, но и для деления  ${}^{238}_{92}$ U. Использование урана в мирных целях предполагает применение его в качестве ядерного горючего на атомных электростанциях. В реакторах  ${}^{235}_{92}$ U, который и участвует в цепной ядерной реакции деления на тепловых нейтронах. В настоящее время в мире работает более 400 атомных электростанций различного типа с реакторами, как на быстрых, так и на медленных нейтронах, и имеет место

# 1.2. Уран в ядерном топливном цикле. Проблемы и перспективы атомной энергетики

Урановый топливный цикл составляет основу современной атомной энергетики, на которой во многом базируется экономическая и политическая

обладает мощь государства. энергетика потенциально Атомная всеми необходимыми качествами ДЛЯ постепенного вытеснения ископаемого топлива органического И для становления В качестве доминирующей энерготехнологии. По данным МАГАТЭ в 32-х странах мира, в которых живет две трети населения планеты, действуют 436 ядерных энергетических реакторов общей мощностью 369.8 ГВт [394]. Мировым лидером по установленной мощности является США, однако, ядерная энергетика составляет лишь 20% в общем балансе этой страны. Лидером по доле в общей выработке энергии выступает Франция, в которой ядерная энергетика является национальным приоритетом и составляет 74 %. В России на сегодняшний день эксплуатируется 33 ядерных энергоблока общей установленной электрической мощностью 23.6 ГВт, что составляет около 18 % энергетических мощностей нашей страны. Работу энергетических реакторов обеспечивает целый комплекс предприятий ядерного топливного цикла, деятельность которых направлена на производство ядерного горючего, его использование и утилизацию отработанного ядерного топлива.

Ядерный топливный цикл включает стадии добычи урановой руды, изготовление уранового концентрата, его обогащение ураном-235, изготовление топлива, тепловыделяющих элементов и топливных сборок для ядерных реакторов, наработку радионуклидов для науки, промышленности и медицины, перевозку радионуклидов, хранение, иммобилизацию ИЛИ захоронение радиоактивных отходов, демонтаж ядерных реакторов, дезактивацию И рекультивацию местности. Контролируемая, безопасная И экономически выгодная технология каждой стадии ядерно-топливного цикла базируется на фундаментальных научных знаниях в области химии урана. Оптимизация и усовершенствование процессов на предприятиях ядерной промышленности требует изучение условий синтеза и возможности образования соединений урана с различными элементами, исследование их химической, термической и радиационной устойчивости. Большая часть стадий ядерного топливного цикла основана на растворных технологиях. Уже на первом этапе переработки урановой

руды используют гидрометаллургический метод обогащения, который позволяет увеличить содержание урана в руде на один-два порядка. Далее рудные концентраты подвергают выщелачиванию. Гидрометализмельчают И лургическую переработку чаще всего производят по кислотной или карбонатной схеме, выбор которой обусловлен химическим составом руды. Кислотное выщелачивание дешевле щёлочного, поскольку для извлечения урана используют серную кислоту [8]. Но если в исходном сырье содержится уран (IV), то этот способ неприменим из-за весьма ограниченной растворимости его соединений в серной кислоте. В этом случае проводят щелочное вскрытие руды, либо предварительно окисляют уран (IV) до урана (VI). Не применяют кислотное выщелачивание и в тех случаях, когда рудный концентрат содержит доломит или магнетит, взаимодействующие с серной кислотой. Рудные концентраты с высоким содержанием карбонат-ионов выщелачивают разбавленными водными растворами. Многообразие типов минералов и урансодержащих руд требует применения различных методов и технологических схем их переработки, однако, все они связаны с переводом урана в водный раствор в виде соединений урана (VI). На следующем этапе проводят обработку урансодержащих растворов разнообразными реагентами для максимально возможного удаления сопутствующих элементов, извлечения и концентрирования урана. Конечным продуктом первичной гидрометаллургической переработки является урановый концентрат, содержащий закись-окись урана  $U_3O_8$  или соли урана (VI).

Дальнейшая обработка полученного концентрата включает аффинаж и рафинирование, целью которых является получение соединений урана высокой степени чистоты. И эта стадия уранового производства также полностью основана на растворных технологиях. Аффинажное производство начинается с очистки урана от примесей с большим сечением захвата тепловых нейтронов – бора, кадмия, гафния. Их содержание в конечном продукте не должно превышать стотысячных и миллионных долей процента. Для удаления этих примесей технически чистое соединение урана растворяют в азотной кислоте и для дальнейшей обработки чаще всего применяют ионообменную сорбцию, экстракцию, осаждение или сочетание этих методов, выбор которых определяется составом исходной минеральной руды.

Соединения урана могут контактировать с водными растворами даже в активной зоне реактора, через которую постоянно циркулирует вода под большим давлением и температурой. Она выполняет функцию теплоносителя в уранграфитовых и легко-водных реакторах, в последних она также является замедлителем нейтронов.

Не удаётся избежать контакта радионуклидов с водными растворами и на послереакторном этапе ядерного топливного цикла, который включает в себя извлечение ТВЭЛов с отработанным ядерным топливом из реактора и хранение его в пристанционном бассейне под слоем воды в течение нескольких лет и затем транспортировку к радиохимическому заводу. Переработку облученного ядерного топлива проводят с целью извлечения из него делящихся радионуклидов, прежде всего  $^{233}$ U,  $^{235}$ U и  $^{239}$ Pu, очистки урана от нейтрон-поглощающих примесей, выделения нептуния и некоторых других трансурановых элементов, получения изотопов для промышленных научных или медицинских целей.

Несмотря на все предпринимаемые усилия, не удаётся полностью изолировать экологически опасные радионуклиды от среды обитания человека. На каждой стадии ядерного топливного цикла и, особенно при хранении радиоактивных отходов, велика вероятность их попадания в природную среду и распространения водными растворами на большие территории. Свести к минимуму подобные процессы в окружающей среде позволит исследование химической совместимости урана и других элементов в водных растворах.

Стратегическим направлением развития атомной энергетики Российской Федерации является замыкание ядерного топливного цикла, что должно обеспечить более полное использование природного ядерного топлива и искусственных делящихся материалов, образующихся при работе ядерных реакторов, минимизацию образования радиоактивных отходов от переработки ядерного топлива и приближение к радиационной эквивалентности захораниваемых отходов и извлеченного природного топлива. Ключевым звеном

при реализации указанной стратегии является обращение с отработанным ядерным топливом и образующимися радиоактивными отходами. В мире к началу третьего тысячелетия накоплено ~250 тысяч тонн облученного ядерного топлива, а в России ~14 тысяч тонн с суммарной радиоактивностью – 5 млрд. Ки [125].

Имеющиеся мировые и российские запасы природного урана не могут обеспечить устойчивого долговременного развития атомной энергетики на тепловых реакторах. Тепловые реакторы на  $^{235}$ U используют менее 1 % природного урана. Они могут давать вклад в мировую энергетику лишь ограниченное время. При этом ежегодная потребность современной атомной энергетики России в природном уране составляет 2800 – 3300 т, а с учетом экспортных поставок ядерного топлива ~ 6000 – 7700 т [125]. Имеющиеся ресурсы урана обеспечат функционирование отечественной атомной энергетики на тепловых реакторах на ближайшие 80 - 90 лет. Замыкание топливного цикла реакторов на тепловых нейтронах с вовлечением оружейного плутония и регенерированного урана продлит этот срок еще на 10 - 20 лет в зависимости от способа изготовления регенерированного топлива.

Стратегия развития атомной энергетики России в первой половине XXI века, утвержденная решением коллегии Минатома 21 декабря 1999 г, предполагает длительное сосуществование тепловых реакторов и реакторов на быстрых нейтронах [125]. В такой структуре атомной энергетики целесообразен постепенный переход тепловых реакторов на выгодный для них уран-ториевый цикл с производством <sup>233</sup>U для начальной загрузки и подпитки из ториевых бланкетов быстрых реакторов. Двухкомпонентная структура атомной энергетики будущего имеет под собой веские основания, но важный для неё вопрос о пропорциях между быстрыми и тепловыми реакторами требует адекватного решения. В предстоящие полвека, пока есть дешевый уран для тепловых реакторов, этот вопрос не имеет принципиального значения. Плутоний, получаемый в тепловых реакторах, целесообразно использовать для запуска быстрых реакторов, не требуя от них высоких коэффициентов воспроизводства.

Проблема топливообеспечения тепловых реакторов и полного перехода на быстрые реакторы может возникнуть лишь за пределами рассматриваемого здесь периода.

Подводя итог всему сказанному об использовании урана в современной атомной энергетике и возможных перспективах ее развития можно утверждать, что, несмотря на ограниченные запасы урансодержащих минералов в природе, в обозримом будущем в течение сотен лет уран сохранит свое значение в качестве ядерного горючего в атомной энергетике. И в течение всего этого времени исследование новых аспектов химии урана, получение все новых соединений урана и изучение их свойств, моделирование их поведения в окружающей среде и агрессивных условиях не потеряют своей актуальности и будут развиваться в направлении эффективности и безопасности использования урана в атомной энергетике.

# 1.3. Положение урана в Периодической системе. Строение атома и особенности химических свойств урана

Квантово-механические представления о строении атомов химических элементов и накопленный экспериментальный материал свидетельствуют о весьма сложной химии урана. Это находит своё отражение в образовании многочисленных соединений различного состава и строения, отличающихся физическими и химическими свойствами, проявляется в сложном ионнорастворов, в молекулярном составе водных возможности гидролиза и полимеризации с образованием коллоидных частиц и дисперсных систем. Причина такого сложного, многообразного, а порой даже противоречивого поведения урана кроется в строении многоэлектронного атома и его положении в Периодической системе. Сложная структура электронных оболочек урана предопределяет широкий спектр валентных состояний, размер ионных радиусов, координационные возможности и другие параметры, которые, в свою очередь, обуславливают кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, способность к комплексообразованию и полимеризации, распространенность в природе и миграционные возможности соединений урана различной степени окисления в окружающей среде. В этой связи в данном разделе уран рассмотрен с точки зрения его положения в Периодической системе, принадлежности к семейству актиноидов, взаимосвязи строения атома и свойств его соединений с различными степенями окисления.

В течение 70 лет уран был расположен в шестой группе Периодической системы и его считали химическим аналогом молибдена и вольфрама. После открытия нептуния и плутония вновь возник вопрос о положении урана в Периодической системе. Дело в том, что в 1923 году Н. Бор опубликовал вариант таблицы Д.И. Менделеева, полученный расшифровки ИМ В результате электронного строения элементов [11, 229]. Он впервые правильно разместил в шестом периоде таблицы между барием и гафнием редкоземельные элементы и предположил, что и в седьмом периоде должна существовать группа из которой четырнадцати элементов, В будет заполняться электронами 5f-подуровень. На протяжении последующих двадцати лет ни H. Бор, ни другие исследователи не могли точно предсказать начало 5*f*-элементов в Периодической системе. Открытие нептуния и плутония и изучение их свойств показало, что они не являются аналогами рения и осмия, а по свойствам весьма близки урану. Так, предположение Н. Бора о существовании второго ряда элементов, аналогичных редкоземельным, получило экспериментальное подтверждение. В 1944 – 1946 годах Г. Сиборг, основываясь на химическом подобии лантана и актиния, а также близости свойств урана, нептуния и плутония, выдвинул так называемую актиноидную гипотезу, в соответствии с которой родоначальником ряда 5f-элементов должен являться актиний, а последним членом этого ряда – 103-й элемент [378]. Получение в 1964 году в Дубне 104-го элемента, названного в 1997 году резерфордием (Rf) и оказавшимся по своим химическим свойствам аналогом гафния, превратило гипотезу в актиноидную теорию [18]. В соответствии с этой теорией уран был перемещен из 6-й группы Периодической
системы в подгруппу актиноидов – аналогов лантаноидов. Тем самым была закрыта еще одна страница с неопределенностью положения урана в Периодической системе.

современном варианте Периодической таблицы, дополненном В В лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флёрова ОИЯИ и принятом IUPAC в 1997 году, уран занимает 92 позицию, которая принадлежит элементам группы актиноидов, и находится в седьмом периоде. По результатам спектральных и исследований уран имеет следующее электронное магнитных строение  $5s^25p^65d^{10}5f^36s^26p^66d^17s^2$  [43, 118]. Чем больше заряд ядра и чем дальше от него удалены электроны, тем менее прочна их связь с ядром и тем более «размыты» энергетические подуровни валентных электронов. При этом 5f-подуровень выходит за пределы 6s- и 6p-подуровней, а энергии 5f-, 6d- и 7s-подуровней приблизительно одинаковы. Если учитывать, что перекрывание электронных облаков при образовании связи происходит в пространстве, то равновероятно, что каждый из них или несколько могут принимать участие в образовании связей. Этим объясняется многообразие возможных степеней окисления урана, которые могут принимать значения +3, +4, +5 и +6. Поскольку энергии 5f, 6d- и 7sподуровней сравнимы между собой, энергия перехода электрона с одного из этих подуровней на другой лежит в пределах значений энергий химической связи и электронная конфигурация элемента в одном состоянии окисления может меняться от соединения к соединению. Поэтому зачастую невозможно точно сказать, какие именно орбитали участвуют в образовании связи. Однако известно, что в каждой степени окисления уран создаёт свой определенный тип соединений, обладающий характерным набором физических и химических параметров, свойственных только этой степени окисления.

Из всех указанных степеней окисления наименее устойчивы соединения урана (III). Они не встречаются в природных условиях и могут быть получены только в лаборатории [12, 131]. В растворе уран (III) существует в виде катиона  $U^{3+}$ , который очень легко подвергается окислению до урана (IV) даже в

отсутствие кислорода. Уран (III) имеет высокую восстановительную активность и медленно разлагает воду, восстанавливая при этом водород до атомарного состояния [12]. Комплексообразование и гидролиз урана (III) изучены мало из-за его неустойчивости. Но имеющиеся данные позволяют сделать предположение, что способность к комплексообразованию у урана (III) невелика. Соли урана (III) в растворе гидролизованы меньше, чем соли урана (IV), но сильнее, чем соли урана (VI) [118].

Степень окисления +5 также не является характерной для соединений урана. Уран (V) известен в таких веществах, как  $U_2O_5$ , UCl<sub>5</sub>, UF<sub>5</sub> и некоторых других, большинство из которых неустойчиво и диспропорционирует с образованием соединений урана (IV) и урана (VI). В водных растворах уран (V) существует в виде комплексного иона  $UO_2^+$ , устойчивость которого возрастает при переходе от кислых к щелочным растворам [12].

Уран (IV) и уран (VI) являются наиболее стабильными формами существования урана. Однако по своим свойствам эти две формы одного и того же элемента весьма различны, что проявляется в образовании специфических по кристаллическому строению соединений и различном поведении в водных растворах. Сопоставление некоторых параметров ионов урана (IV) и урана (VI), радиусы, таких как ионные электроотрицательность, поляризационная способность и ряда других не обнаруживает больших контрастов в свойствах этих ионов. Это позволяет связывать различие в их поведении и строении соединений с активностью валентных электронов, участием в связях *f*-подуровней и использованием свободных подуровней для взаимодействия с атомами других элементов.

Уран (IV) является типичным катионом, аналогом тория и редкоземельных элементов с ковалентно-полярным характером связей в кристаллических кислородных соединениях и большим координационным числом, равным 6 или 8 [120]. В его соединениях широко развито изоморфное замещение урана атомами тория и редкоземельных элементов, в силу близости их ионных радиусов. Способность урана (IV) окисляться до урана (VI) приводит к образованию в его

соединениях примеси атомов элемента в окисленной форме. Появление урана (VI) в соединениях урана (IV) вызывает нарушение и искажение их кристаллической структуры вплоть до аморфизации и полного разрушения. Значение стандартного потенциала  $E^{\circ}(UO_2^{2^+}/U^{4^+}) = 0.334$  В свидетельствует о возможности окисления урана (IV) до урана (VI) и в водных растворах, причем даже окислителями средней силы [67]. Исследования показали, что кислые растворы урана (IV) довольно устойчивы в темноте и на холоде [6]. Однако процесс окисления урана (IV) кислородом воздуха существенно ускоряется под влиянием света, особенно прямого солнечного или ультрафиолетового [133]. Окислению урана (IV) способствует радиационное облучение, при этом процесс окисления идёт даже в отсутствие кислорода [135]. Окисление урана (IV) в растворе воздухом каталитически ускоряется молибденом, медью и ионами других переходных металлов [102].

Уран (IV) в целом обладает амфотерными свойствами, несмотря на то, что в несколько большей степени выражены основные свойства. В кислых водных растворах уран (IV) находится в виде комплексов с отрицательно заряженными лигандами. Растворы солей урана (IV) имеют кислую реакцию, что указывает на их гидролиз. При глубоком гидролизе возможно образование многоядерных ионов типа U[(OH)<sub>3</sub>U]<sub>n</sub><sup>4-n</sup>, а также полимеров состава [U(OH)<sub>4</sub>]<sub>x</sub> [294]. В сильнощелочных растворах уран (IV) может проявлять амфотерные свойства, но в щелочных, нейтральных и слабокислых растворах гидролиз, в конечном счете, приводит к образованию труднорастворимого U(OH)<sub>4</sub>. Растворимость этого соединения в воде, рассчитанная по величине произведения растворимости, составляет 5.2·10<sup>-12</sup> моль/л. В нейтральной среде активность ионов U<sup>4+</sup> измеряется ничтожным значением порядка 10<sup>-24</sup> моль/л, в слабокислых средах повышается до  $10^{-12}$  моль/л, но все еще остаётся весьма небольшой, и лишь в сильнокислых растворах становится аналитически ощутимой, возрастая до  $10^{-4}$  моль/л при pH 2 [131].

Систематические исследования свойств некоторых ацидокомплексных соединений урана (IV) в водных растворах также показывают, что в большинстве случаев уран (IV) проявляет координационное число, равное 8. Установлено, что уран (IV) образует комплексы с хлоридами, сульфатами, роданидами, оксалатами и большим числом органических лигандов, однако, большинство комплексов с неорганическими лигандами существуют только в сильно кислых растворах и разрушаются вследствие гидролиза при уменьшении кислотности [12].

Подводя итог рассмотрению свойств урана (IV), следует подчеркнуть, что уран (IV) проявляет высокую химическую активность по отношению к кислороду и образует соединения на его основе; легко окисляется кислородом воздуха и окислителями средней силы и обладает амфотерными свойствами; его гидроксид имеет низкую растворимость и произведение растворимости. Все эти сведения помогают понять ограниченную роль урана (IV) в процессах миграции и осаждения его соединений в природных средах.

Уран (VI) является самой устойчивой и стабильной степенью окисления элемента и его соединения играют наиболее важную роль в процессах миграции урана в условиях окружающей среды. Причину этого следует искать в строении атома урана и участии электронов различных подуровней в образовании связей с атомами других элементов. Так, ион U<sup>6+</sup> должен получаться при потере атомом урана шести электронов: 2 с 7*s*-подуровня, одного с 6*d*-подуровня и трёх с 5f-подуровня. Вследствие высокого эффективного заряда уран (VI) обладает исключительной способностью связи с кислородом и вне комплексной уранильной группы  $UO_2^{2+}$  не существует. Уран (VI) образует широкий спектр синтетических фаз и минералов [120]. Однако он не замещается ни одним из катионов и не входит изоморфно в структуры других элементов. Эта специфика также связана с его склонностью к образованию уранильного комплекса UO2<sup>2+</sup>, уже ОДНИ размеры которого исключают его взаимозамещение другими катионами. Именно уникальная способность урана (VI) создавать специфический ион уранила определяет индивидуальность его соединений. Координационное число урана (VI) может быть равно 6, 7 или 8 при расположении лигандов в

плоскости, перпендикулярной оси уранила. Анализ расшифровок кристаллических структур минералов и синтетических фаз уранила показывает, что примерно в 30% из них координационное число урана (VI) равно 6 и такая же доля структур с координационным числом 8, а координационное число 7 наблюдается в 40% [120].

В большей части соединений уранила его ближайшими соседями являются  $O^{2-}$ , OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> как самостоятельные ионы или агенты анионных комплексов. Уранил-ион образует с различными анионами большое число комплексных соединений, исследование которых как в твёрдом состоянии, так и в водных растворах различными физико-химическими методами указывает на сложный состав. Подробные систематические исследования карбонатных, сульфатных и оксалатных комплексных соединений уранила позволили сделать вывод о существовании единых генетических рядов этих соединений, некоторые из них в качестве примера представлены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1. Состав некоторых ацидокомплексов уранил-иона

анион	Состав комплексного соединения	литература
$CO_{3}^{2}$	$A_{4}^{I}[UO_{2}(CO_{3})_{3}]$	[209]
	$A_{6}^{I}[(UO_{2})_{2}(CO_{3})_{3}(H_{2}O)_{2}] \cdot H_{2}O$	[209]
	$A_{2}^{I}[(UO_{2})_{2}(CO_{3})_{2}(H_{2}O)_{2}]$	[72, 209]
	$A_{2}^{I}[(UO_{2})_{2}(CO_{3})_{3}(OH)(H_{2}O)_{5}]$	[209]
	$A^{I}[(UO_{2})(CO_{3})(OH)(H_{2}O)_{3}]$	[209]
	$UO_2CO_3 \cdot H_2O$	[209]
SO4 <sup>2-</sup>	$UO_2(SO_4)_4^{3-}$	[216, 221, 222]
	$A_4^{I}[UO_2(SO_4)_3]$	[209, 216, 217]
	$A_{2}^{I}[UO_{2}(SO_{4})_{2}]\cdot nH_{2}O$	[209, 216, 217, 325]
	$A_{2}^{I}[(UO_{2})_{2}(SO_{4})_{3}]\cdot nH_{2}O$	[13]
$C_2 O_4^{2-}$	$UO_2H_2C_2O_4^{2+}$	[293]
	$A_{4}^{I}[UO_{2}(C_{2}O_{4})_{3}]$	[72]
	$A_{4}^{I}[(UO_{2})_{2}(C_{2}O_{4})_{5}]\cdot nH_{2}O$	[19, 72]
	$A_4^{I}[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$	[19, 72]
	$A_{4}^{I}[(UO_{2})_{2}(C_{2}O_{4})_{3}]$	[72]

Имеются данные о существовании других комплексных соединений и исследователи до настоящего времени не могут прийти к единому мнению по поводу ионно-молекулярных форм урана (VI) в водных растворах, особенно в нейтральных и щелочных средах. С развитием новых методов исследования и

анализа появляются все новые данные, подтверждающие существование неизвестных ранее ионно-молекулярных форм и позволяющие уточнять константы устойчивости уже известных комплексов. Многочисленные работы, посвященные исследованию комплексов урана (VI) в водных растворах, появляются в научной литературе и в настоящее время, что свидетельствует о недостаточно полном исследовании этого аспекта химии урана и потребности в получении более точной и достоверной информации.

В заключение этого раздела необходимо отметить, что сложная электронная конфигурация атома урана обеспечивает возможность его существования в различных степенях окисления. Соединения урана в каждой степени окисления характеризуются общностью химических свойств. Соединения урана (III), урана (IV) и урана (V) проявляют различные кислотно-основные и окислительновосстановительные свойства, однако, ОНИ неустойчивы в все условиях окислительной атмосферы поверхности земли. Наиболее стабильной и чаще встречающейся в соединениях является наивысшая степень окисления урана +6. Она реализуется в кристаллических соединениях и в водных растворах образования посредством комплексного уранил-иона. Такая форма существования урана (VI) определяет специфику свойств его соединений, которая проявляется, с одной стороны, в формировании структур кристаллических соединений, способных осаждаться в виде труднорастворимых фаз, с другой стороны, в образовании устойчивых хорошо растворимых в воде комплексов, способных удерживать уран (VI) в водных растворах и являющихся наиболее вероятной формой его миграции в условиях окружающей среды.

#### 1.4. Формы существования и миграции урана в природе

Уран достаточно широко распространен на поверхности нашей планеты. Среднее содержание его в земной коре почти на два порядка выше, чем для Земли в целом. Массовая доля урана в земной коре составляет 2.5·10<sup>-4</sup> %, что выше, чем для мышьяка, вольфрама и молибдена, и более чем на два порядка превышает массовую долю висмута и золота [136]. Однако распределение его по разным неравномерно. Наибольшие типам горных пород весьма содержания наблюдаются в осадочных породах и гранитах. Именно к этим типам пород принадлежит подавляющее большинство урановых урансодержащих И минералов. До сих пор трудно назвать их точное число. Не все минералы еще открыты, многие из них изучены недостаточно, некоторые были названы ошибочно, нет четкой границы между урановыми, урансодержащими и минералами с примесью урана. Исключая сомнительные виды и промежуточные разности, можно с уверенностью говорить о существовании ста самостоятельных минеральных видов (Таблица 1.2.), число которых постоянно возрастает [120]. Однако большинство из них относится к числу редких. Для урана характерна высокая рассеянность, связанная с образованием изоморфных замещений, сорбцией природными сорбентами, вхождением во многие урановые минералы [122, 131]. Число природных соединений урана огромно, значительно выше числа собственных минералов.

Класс Число минеральных		в % от общего числа			
	видов	разновидностей	минералов		
Соединения урана (IV)					
Окислы	1	?	0.7		
Сложные окислы	2	-	1.4		
Титанаты	2	-	1.4		
силикаты	1	-	0.7		
	Соединения	урана (VI)			
Гидроокислы	20	2	14.8		
Силикаты	12	3	10.1		
Фосфаты	20	14	22.8		
Арсенаты	16	8	16.1		
Ванадаты	10	2	8.1		
Сульфаты	4	1	3.4		
Сульфокарбонаты	1	-	0.7		
Карбонаты	12	1	8.7		
Молибдаты	6	1	4.7		
Селениты	4	2	4.0		
Сульфофосфаты	1	-	0.7		
Теллуриты	3	-	2.0		
Всего	115	34	100		

Таблица 1.2. Распределение минеральных видов по классам [120]

Рассматривая природные соединения урана, необходимо вспомнить о двойственности свойств, его химических связанной с положением В Периодической системе элементов. С одной стороны, уран вместе с торием и протактинием является членом семейства актиноидов, проявляющих подобно лантаноидам, ряд общих химических свойств, обусловленных подобием строения ионов равной степени окисления. В то же время, имея высшую степень окисления +6, уран долгое время относился к подгруппе VIa и считался химическим аналогом хрома, молибдена и вольфрама. Все это хорошо проявляется в природных соединениях урана. Теряя валентные электроны, уран приобретает устойчивую 8-электронную внешнюю оболочку, характерную для ионов кремния, кальция и других литофильных элементов, проявляющих резкое сродство к кислороду. Это свойство урана выражено настолько сильно, что в природе нет ни сульфидных, ни арсенидных, ни галогенидных его соединений. Все природные соединения урана только кислородные [136].

В природных соединениях надежно установлены две степени окисления урана – +4 и +6. По некоторым косвенным данным, возможно существование природных соединений урана в степени окисления +5, особенно при высоких температурах и давлениях, однако, эту степень окисления обнаружить проблематично [84, 101]. Это связано с методическими трудностями определения электронного состояния непосредственно в твердых фазах и диспропорционированием ионов  $UO_2^+$  в водных растворах [12]. Так или иначе, сегодня можно рассматривать только соединения урана (IV) и урана (VI), поведение которых в природных средах резко различно.

Уран (IV) образует простые и сложные оксиды, силикаты и титанаты. Эти соединения, несмотря на образование и достаточно длительное существование в природных условиях, неустойчивы, вследствие радиоактивного распада урана и его самоокисления. В геологическом плане нельзя не отметить одной весьма важной особенности этих групп урановых минералов. Почти все они характерны лишь для гранитных магм и связанных с ними пегматитовых тел, т.е. образуются кристаллизацией из силикатных расплавов. Эта особенность отображает

44

миграционные свойства урана (IV), подвижного в силикатных расплавах и не способного к активному перемещению в природных водных растворах, как поверхностных, так и глубинных. В поверхностных условиях резко доминирует другая многочисленная и очень сложная группа минералов урана (VI). Здесь, наряду с гидроксидами урана (VI) широко распространены фосфаты, арсенаты, ванадаты, силикаты и карбонаты, а также молибдаты, сульфаты и даже селениты и теллуриты. Все имеющиеся химические и геохимические данные указывают на высокую подвижность в этих условиях урана (VI) и практически полную инертность урана (IV). Однако наличие ниже уровня грунтовых вод бескислородных и даже восстановительных сред долго заставляло исследователей растворимость соединений урана (IV) в особую водных искать средах. Объяснение высокой подвижности урана (VI) в водных средах с низким значением потенциала было найдено после того, как В.В. Щербина в начале 50-х годов обратил внимание на огромную роль в миграции урана (VI) его комплексных соединений [17]. В общем виде доминирующие формы миграции урана в различных геосферах приведены в Таблице 1.3. [137].

Важную роль при растворении соединений урана в поверхностных условиях играет уранил-ион UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, его гидроксокомплексы, сульфатные и хлоридные комплексы. Характерными формами миграции урана при pH > 4.5 являются гидроксидные комплексы уранила, устойчивые в этих условиях. В слабокислых и нейтральных средах ведущей формой миграции в бескарбонатных водах является комплекс моногидратного состава UO<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>, а для более щелочных растворов характерен комплекс UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup> [131]. В таких водах возможна и коллоидная форма миграции уранила в виде золя UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>. Присутствие в водном растворе сульфат-ионов приводит к тому, что наряду с уранилом при pH < 7 существуют сульфатные комплексы состава: UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> и UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>. Аналогично, в присутствии хлоридов в кислых средах образуются формы UO<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> и UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Последние менее устойчивы, чем сульфатные комплексы уранила, и доля их в растворе невелика. Такие ионы, как NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> не образуют комплексов с ураном (VI) и могут влиять на растворение его соединений только за счет увеличения ионной силы раствора.

Большое геохимическое значение имеют также карбонатные комплексы уранила:  $UO_2CO_3$ ,  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  и  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  благодаря своей высокой прочности, и широкому распространению углекислоты в природных водах различного происхождения. Карбонатные комплексы уранила являются основной формой его нахождения в морской воде. Эта форма наиболее реальна при глубинной и поверхностной миграции урана. Карбонатные комплексные ионы уранила устойчивы в щелочной, а при низких температурах в нейтральной и даже умеренно кислой средах.

Геосфера по	Температ	Преобладающий тип	Основные формы	Ведущие
Вернадскому	ура и	вод	переноса	факторы
	давление			осаждения
Кора	Низкие	Пресные воды,	Соединения типа	Обменные
выветривания,		богатые О <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> A <sub>n</sub> <sup>m-</sup> , где А –	реакции и
верхняя часть			$OH^{-}, CO_{3}^{2^{-}}, SO_{4}^{2^{-}}, CI^{-},$	изменение
литосферы			органические	окислительно-
			соединения	восстановитель
				ного
				потенциала
Литосфера,	Средние	Минеральные воды	Карбонатные	Снижение
верхняя часть		без $O_2$ , богатые $CO_2$	комплексные ионы	активности
метаморфичес			уранила	карбонатных
кой геосферы			$UO_2(CO_3)_n^{2(1-n)}$	анионов,
				изменение
				равновесий в
				соединениях
			) n	углерода
Нижняя часть	Высокие	Рассолы и солевые	$UO_2(OH,Cl,F)_n^{2-n}$ ,	Кислотно-
метаморфичес		расплавы с	$(U,Th)(OH,Cl,F,PO_4)$	основные
кой и		преобладанием NaCl;	$n^{n-2}, U^{3+}(?), U^{4+2}$	изменения,
гранитной		силикатные расплавы		гидролиз,
геосферы				изоморфизм

Таблица 1.3. Доминирующие формы миграции урана [137]

Таким образом, уран в природных соединениях может находиться в двух степенях окисления +4 и +6. Однако соединения урана (IV) характерны только для природных магм и пегматитовых тел, а в поверхностных условиях доминирует многочисленная группа минералов урана (VI). Наиболее важную роль в растворении этих соединений и миграции урана (VI) в природе играют гидроксокомплексы, а также карбонатные, сульфатные и хлоридные комплексы уранила.

## 1.5. Уран и радиационное загрязнение окружающей среды. Пути и методы решения экологических задач

Проблема радиоактивного загрязнения окружающей среды уходит своими корнями в середину прошлого столетия и начинает отсчет с 16 июля 1945 года. Именно в этот день США впервые в мире провели испытание атомного оружия, которого загрязнение результатом явилось экологически опасными радионуклидами больших территорий земной поверхности в течение очень короткого промежутка времени. В XX веке в результате испытаний ядерного оружия в окружающую среду выброшено около 30 млн. кюри <sup>137</sup>Cs и 20 млн. кюри <sup>90</sup>Sr. В шестидесятые годы в биосферу попало около 5 т <sup>239</sup>Pu [100]. После запрещения испытаний ядерного оружия проблема уничтожения радиоактивных отходов, образующихся в процессе использования атомной энергии в мирных целях, занимает одно из первых мест среди всех проблем радиационной экологии.

На предприятиях Федерального агентства по атомной энергии хранится более 500 млн.  $M^3$  жидких радиоактивных отходов, суммарная альфа-активность которых оценивается в  $1.9 \cdot 10^{16}$  Бк, а суммарная бета-активность –  $7.3 \cdot 10^{19}$  Бк. Масса твёрдых отходов составляет около 180 млн. т; их суммарная альфа-активность  $6 \cdot 10^{15}$  Бк, а бета-активность  $8.1 \cdot 10^{18}$  Бк [61]. Превалирующий вклад в образование радиоактивных отходов вносят предприятия ядерного топливного цикла. В Таблице 1.4. представлены источники образования, количество и места хранения радиоактивных отходов.

Из всего уранопроизводящего комплекса добыча и переработка урановых руд даёт самый большой объем радиоактивных отходов. Специфической особенностью уранового производства является наличие во всех видах отходов радионуклидов с большим периодом полураспада. Забалансовые руды, содержащие менее 0.02 – 0.03 % урана, и «пустые» породы с его содержанием порядка тысячных

Источник	Вид	Объем,	Активность		Место захоронения
		м <sup>3</sup>	Бк	Ки	
Добыча и	Шламы и отвалы	$1.10^{8}$	$6.7 \cdot 10^{15}$	$1.8 \cdot 10^5$	Площадки ГОКов
переработка	пород				
руд	-				
Обогащение	Жидкие и твердые	$1.6 \cdot 10^{6}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	$4.0 \cdot 10^3$	Хвостохранилища,
урана и					склады и площадки
производст-					
во ТВЭЛов					
АЭС	Концентрированные	$1.5 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^{15}$	$4.0 \cdot 10^4$	Емкости-хранилища на АЭС
	Твердые	$1.2 \cdot 10^5$	$3.7 \cdot 10^{13}$	$1.0.10^{3}$	Хранилиша АЭС
	Отвержденные	$1.2 \ 10^4$	$3.7 \cdot 10^{13}$	$1.0 \ 10^{3}$	Хранилища АЭС
Переработ-	Жилкие ВАО	$25.10^4$	$21.10^{19}$	$5.7.10^8$	Емкости в ПО
ка ТВЭЛов	ландкие вито	2.5.10	2.1.10	5.7.10	«Маяк»
И	Остеклованные ВАО	$9.5.10^3$	$74.10^{18}$	$2.0.10^{8}$	Специальные
произволств		9.5.10	7.710	2.0.10	хранилиша АЭС в ПО
оружейных					«Маяк»
ядерных	Жилкие НАО и САО	$4.0.10^{8}$	$2.6 \cdot 10^{19}$	$7.0.10^{8}$	Емкости, водоёмы и
материалов		4.0 10	2.0 10	7.0 10	бассейны
1	Твердые	$1.0.10^{8}$	$44.10^{17}$	$1.2.10^{7}$	Железобетонные
	-	1.0 10	1.110	1.2 10	приповерхностные
					хранилища
Ледоколы и	Жидкие	$3.9 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^{10}$	$0.6 \cdot 10^4$	Береговые хранилища
транспорт-	Твёрдые	$1.5 \cdot 10^{3}$	$7.4 \cdot 10^{14}$	$2.0 \cdot 10^4$	Береговые хранилища
ные					
средства					
Строитель-	Жидкие	$1.6 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^{13}$	$6.8 \cdot 10^2$	Береговые хранилища
ство,	Твердые	$1.4 \cdot 10^4$	$3.3 \cdot 10^{13}$	$9.0 \cdot 10^2$	Хранилища на
эксплуата-					предприятиях и
ция и вывод					плавучие базы
ИЗ					
эксплуата-					
ции АПЛ		5	16	(	
Применение	Жидкие, твердые и	$2.0 \cdot 10^{5}$	$7.4 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{6}$	На предприятиях
радионук-	отвержденные				НПО «Радон»
лидных	Капсулированные				
источников	отработавшие				
1	источники	1			

**Таблица 1.4.** Источники образования, количество и место хранения радиоактивных отходов [61, 62]

долей процента создают мощность эквивалентной дозы более 0.1 мЗв/ч и представляют опасность для окружающей среды [100]. Отвалы пустых пород, концентрация радионуклидов в которых намного превышают кларковые значения, занимают на рудниках и карьерах многие тысячи квадратных метров и являются источниками радиоактивного загрязнения местности. Эти искусственно созданные объекты подвергаются постоянному воздействию атмосферных осадков, которые выщелачивают радионуклиды и загрязняют ими грунтовые воды, что приводит к сверхнормативному загрязнению радиоактивными веществами больших территорий. Не менее опасным источником загрязнения окружающей среды являются жидкие отходы, к которым относятся шахтные воды, насыщенные радионуклидами.

Существенный вклад в радиоактивное загрязнение окружающей среды вносят обогатительные предприятия и заводы по гидрометаллургической переработке радиоактивных руд. Основными отходами урановой промышленности на этом этапе являются хвосты переработки рудной массы, которые насыщены радиоактивными жидкостями. Они удаляются в намывные хвостохранилища, которые являются неотъемлемой частью гидрометаллургического производства урана и главным источником местного загрязнения окружающей среды радионуклидами. Вокруг этих хвостохранилищ со временем образуется постоянно функционирующий наземный и подземный ореолы распространения радионуклидов. Немалый вклад в загрязнение природной среды радионуклидами вносят и химические комбинаты по производству оружейного плутония и вторичной переработке отработанного на атомных электростанциях ядерного топлива. Высокоактивные сточные воды на этих предприятиях собираются в специальные герметичные контейнеры, а малоактивные воды сбрасываются в открытые водоемы. Весьма опасным источником радиоактивного заражения являются уже захороненные отходы. В этой связи показателен пример архипелага Новая Земля, который вместе с прилегающими акваториями Северного Ледовитого океана превращен в гигантский могильник отработанных реакторов и других частей атомных кораблей. У Новой Земли затоплены многие тысячи контейнеров с жидкими и твердыми радиоактивными отходами и компонентами отработанных ядерных устройств [100].

Большую экологическую проблему создает и атомный флот. Отработанную воду, используемую для охлаждения реакторов в атомных подводных лодках, сливают в моря Северного Ледовитого океана, а также в Охотское и Японское моря [61, 100]. Опасными в радиационном отношении являются все базы подводных лодок, места переоборудования и ликвидации боевых ракет атомных подводных лодок. В результате во всех морях Северного Ледовитого океана имеются затопленные реакторы подводных лодок даже с невыгруженным ядерным топливом. 7 апреля 1989 года в 400 км севернее побережья Норвегии после аварии затонула подводная лодка «Комсомолец», в результате чего на дне Норвежского моря, помимо ядерных боеголовок, лежит реактор с обогащенным <sup>235</sup>U массой 116 кг. Подъем лодки невозможен, поэтому сейчас организованы постоянные наблюдения за радиационной обстановкой у побережья Норвегии. В настоящее время на дне Атлантического океана покоятся пять погибших атомных подводных лодок, которые являются потенциальными источниками техногенных радионуклидов.

Огромный вклад в радиоактивное загрязнение окружающей среды вносят крупные аварии на атомных электростанциях, во время которых происходит выброс гигантских количеств опасных радионуклидов и заражение больших территорий. Результатом таких аварий является появление «мертвых зон», которые в течение длительного времени не пригодны для жизни людей. В этом контексте нельзя не вспомнить события, произошедшие в Чернобыле 26 апреля 1986 года и на Фукусиме 11 марта 2011 года.

Проблема радиоактивного загрязнения окружающей среды, связанная с использованием урана и других радионуклидов в атомной энергетике достигла больших масштабов и требует неотлагательного решения. Защита среды обитания человека от радиоактивного загрязнения должна включать мероприятия, направленные на ограничение миграции экологически опасных радионуклидов техногенного происхождения и их извлечение из зараженных природных объектов. Решение этих задач требует фундаментальных научных исследований в области химии урана и включает изучение химической совместимости его радионуклидов с большим числом элементов, присутствующих на различных стадиях ядерного топливного цикла и в окружающей среде. Изучение условий формирования соединений труднорастворимых урана, ИХ химической устойчивости, состояния в водных растворах позволит моделировать поведение радионуклидов в различных средах и выбирать наиболее оптимальные способы

50

решения возникших задач. Одной из возможных форм ограничения миграции радионуклидов в окружающей среде и связывания в технологических процессах являются оксидно-солевые соединения урана химически совместимые с элементами I – VIII групп Периодической системы и возможно более широко совместимые со всеми катионообразующими формами элементов Периодической системы в целом. К этим соединениям относятся широко известные минералы урана (VI), термическую, радиационную и химическую устойчивость которых природа проверяла и подтверждала в течение многих миллионов лет. Комплексное и систематическое исследование этих соединений помимо фундаментального интереса имеет практическое значение и позволит ответить на многие острые злободневные вопросы, поставленные прагматичным использованием урана в атомной энергетике.

## 1.6. Оксидно-солевые соединения урана как формы существования радионуклидов

Наиболее вероятной химической формой существования урана на различных стадиях ядерного топливного цикла и в окружающей среде являются его оксидно-солевые соединения с широким спектром элементов I – VIII групп Периодической системы. К числу таких соединений относятся широко распространенные в природе фосфатные, арсенатные, ванадатные, силикатные и гидроксидные минералы урана (VI) (Таблица 1.5.), которые уже длительное время существуют в окислительных условиях поверхности земли [120].

Строение этих соединений предполагает возможность изоморфного замещения некоторых структурообразующих элементов и образования обширных изоструктурных рядов кристаллических урансодержащих соединений. Поэтому наряду с различными изотопами урана они способны связывать практически все экологически опасные радионуклиды. По принципу ионного обмена, либо изоморфного замещения в состав таких оксидно-солевых соединений могут входить <sup>40</sup>K, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>60</sup>Co, <sup>210</sup>Pb, P3Э и многие другие нуклиды, которые обра-

51

Минерал	Формула	Минерал	Формула
Болтвудит	K(UO <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> OH)·H <sub>2</sub> O	Хейнрихит	$Ba(UO_2AsO_4)_2 \cdot (10-12)H_2O$
Склодовскит	Mg(UO <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Калерит	Fe(UO <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O
Уранофан	Ca(UO <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Кирхеймирит	$Co(UO_2AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$
β-Уранотил	Ca(UO <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Цейнерит	$Cu(UO_2AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Купросклодовскит (Яхимовит)	Cu(UO <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Лодевит	$Zn(UO_2AsO_4)_2 \cdot (8-12)H_2O$
Казолит	Pb(UO <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O	Трёгерит	$(UO_2)_3(AsO_4)_3 \cdot 12H_2O$
Соддиит	$(UO_2)_2 SiO_4 \cdot 2H_2O$	Вануранилит	$H_3O(UO_2VO_4) \cdot 2H_2O$
Виксит	$K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13})\cdot 3H_2O$	Стрелкинит	$Na(UO_2VO_4)\cdot 2.5H_2O$
Хейвиит	$Ca(UO_2)_2(Si_5O_{13})\cdot 5.5H_2O$	Карнотит	K(UO <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> )·1.5H <sub>2</sub> O
Гидроотенит	$H(UO_2PO_4)\cdot 4H_2O$	Маргаритасит	$Cs(UO_2VO_4)$
Натриевый отенит	$Na(UO_2PO_4)\cdot 3H_2O$	Тюямунит	$Ca(UO_2VO_4)_2 \cdot 8H_2O$
Метаанколеит	$K(UO_2PO_4) \cdot (3-4)H_2O$	Франсвиллит	$Ba(UO_2VO_4)_2 \cdot 5H_2O$
Урамфит	$NH_4(UO_2PO_4)\cdot 4H_2O$	Кюрьенит	$Pb(UO_2VO_4)_2 \cdot 5H_2O$
Салеит	$Mg(UO_2PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	Сенжьерит	$Cu(UO_2VO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Отенит	$Ca(UO_2PO_4)_2 \cdot (10-12)H_2O$	Скупит	UO <sub>3</sub> ·2.25H <sub>2</sub> O
Ураноцирцит	Ba(UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Кларкеит	$(Na,K)_{2-x}(Ca,Pb)_xU_2O_7\cdot yH_2O$
Пржевальскит	Pb(UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Компреньясит	$K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6\cdot 8H_2O$
Фрицшеит	Mn(UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Агриньерит	$K_2(Ca_{0,65}Sr_{0,35})[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 5H_2O$
Бассетит	$Fe(UO_2PO_4)_2 \cdot (6-8)H_2O$	Рамоит	$K_2Ca(UO_2)_6OH_{16} \cdot H_2O$
Торбернит	Cu(UO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Протасит	$Ba(UO_2)_3O_3(OH)_2\cdot 3H_2O$
Гидроураноспинит	H(UO <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> )·4H <sub>2</sub> O	Биллиетит	Ba(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Эльвайлерит	Na(UO <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> )·3H <sub>2</sub> O	Баураноит	$BaU_2O_7$ ·(4-5) $H_2O$
Абернатит	K(UO <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> )·4H <sub>2</sub> O	Беккерелит	Ca(UO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Новачекит	Mg(UO <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Метакальциоураноит	(Ca,Na,Ba)U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Ураноспинит	$Ca(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$	ванденбрандеит	Cu(UO <sub>2</sub> )(OH) <sub>4</sub>

**Таблица 1.5.** Минералы состава  $xA^kO_{k/2} \cdot yB^mO_{m/2} \cdot zUO_3 \cdot nH_2O$  ( $A^k$  – s-, p-, dэлементы,  $B^z$  – элементы в различных степенях окисления) [120]

зуются в результате радиоактивного распада и деления ядер урана. Обладая высокой химической устойчивостью и низкой растворимостью, оксидно-солевые соединения урана способны ограничивать миграцию радионуклидов в окружающей среде [334, 387, 395]. Образование этих соединений возможно и в технологических процессах на различных стадиях ядерного топливного цикла [69]. В дополнение к указанным свойствам высокая радиационная и термическая устойчивость этих соединений делает возможным их использование в качестве кристаллических матриц для отверждения жидких высокоактивных отходов и их последующего длительного хранения. Все возможные варианты использования

оксидно-солевых соединений урана (VI) с элементами широкого спектра степеней окисления требуют всестороннего исследования их свойств. Эти исследования должны затрагивать целый комплекс вопросов, включая изучение кристаллохимической совместимости элементов условий И образования соединений, определение химических термических интервалов И ИХ существования, установление причин и механизмов деструкции, расчет термодинамических характеристик, моделирование их поведения в условиях окружающей среды и технологических процессов. Ответы на все эти вопросы позволят создать базу фундаментальных научных знаний для оптимального и безопасного использования урана в ядерном топливном цикле и решения целого ряда давно назревших экологических задач. В этой связи в данном разделе приведены общие сведения об аспектах исследования оксидно-солевых соединениях урана, состав которых может быть представлен в виде следующей унифицированной формулы  $xA^kO_{k/2}\cdot yB^mO_{m/2}\cdot zUO_3\cdot nH_2O_5$ , где  $A^k$  – щелочные, щелочноземельные, d-переходные и редкоземельные элементы, B<sup>m</sup> – элементы широкого спектра степеней окисления.

Исследование оксидно-солевых соединений урана (VI) началось еще в первой половине прошлого столетия и продолжается до настоящего времени. За этот период коренным образом изменилась направленность и содержание этих исследований. Если первые работы носили сугубо описательный характер природных минералов и минеральных образований, то последние исследования проводились с использованием целого комплекса современных методов анализа. При этом большая часть публикаций относится к изучению свойств и возможности практического применения отдельных соединений, а систематизация полученных результатов с целью установления закономерностей изменения свойств в зависимости от состава и строения проводилась крайне Анализ литературных данных показывает и различную глубину редко. изученности соединений указанных рядов. Наиболее исследованными из всех рассматриваемых соединений урана оказались уранофосфаты. Разработке

методик синтеза, исследованию строения и свойств этих соединений посвящено большее количество работ, чем изучению соединений остальных рядов [9, 27, 34, 48, 70, 71, 79, 121, 128, 157, 161, 170, 171, 172, 174, 175, 185, 186, 187, 195, 205, 223, 226, 228, 234, 266, 292, 306, 317, 318, 321, 322, 323, 329, 330, 343, 346, 355, 356, 357, 363, 370, 400, 404, 405, 406, 407, 409, 414]. Однако большинство из них затрагивает одни и те же производные уранофосфатов, в состав которых входят наиболее распространённые в природе атомы натрия, калия, магния, кальция и некоторых d-переходных элементов. Изучению ураноарсенатов – ближайших аналогов уранофосфатов – посвящено гораздо меньшее число публикаций [4, 28, 109, 128, 158, 161, 171, 172, 174, 175, 179, 185, 186, 195, 205, 210, 212, 264, 265, 318, 319, 320, 321, 348, 369, 414, 415, 416]. В них изложена информация об щелочных, d-переходных отдельных производных щелочноземельных И элементов. Еще в меньшей степени оказались изучены уранованадаты [16, 20, 21, 26, 29, 129, 165, 191, 192, 193, 194, 202, 203, 204, 208, 211, 215, 220, 232, 233, 243, 244, 259, 300, 311, 324, 328, 391, 395,] и ураносиликаты [76, 77, 78, 126, 245, 281, 282, 285, 302, 303, 345, 350, 358, 359, 367, 368, 372, 380, 381, 384, 385, 387, 388, 389, 401]. В литературе практически отсутствует информация о свойствах ураногерманатов [151, 181,182, 196, 201, 313, 314,] и ураноборатов [271, 272, 273, 275, 277]. Наименее проработанными с научной точки зрения являются соединения ряда полиуранатов, поскольку среди исследователей до сих пор нет единодушия даже по поводу атомного соотношения входящих в их структуру элементов [24, 30, 32, 51, 63, 87,103, 104, 105, 123, 124, 258, 287, 342, 364, 390, 397, 408, 413]. Большая часть исследований оксидно-солевых соединений урана (VI) посвящена разработке методов синтеза, изучению состава, строения и свойств кристаллических фаз. Несмотря на большую практическую значимость, в литературе мало информации о состоянии этих соединений в водных растворах. В целом в истории изучения оксидно-солевых соединений урана (VI) следует выделить несколько этапов, которые характеризуются общностью проводимых исследований и научным уровнем полученных результатов.

Первые работы, посвященные изучению рассматриваемых минералов урана (VI), появились в научной литературе ещё в 30-х годах XX века и более ранний период [226, 289, 411, 415, 416]. Эти немногочисленные публикации содержали В основном качественное описание природных минералов, характеризовали их распространённость и нахождение в горных породах. Более поздние исследования, проводимые в 50-х годах прошлого столетия, имели большую научную направленность и были посвящены изучению различных свойств рассматриваемых соединений [23, 56, 76, 87, 103, 210, 224, 267, 268, 282, 283, 299, 333, 385, 390, 413]. Среди минеральных образований в этот период времени были обнаружены, описаны в минералогической литературе и изучены с точки зрения состава, строения и некоторых свойств производные водорода [210], лития [210], натрия [103, 210, 224], калия [210, 224, 267], аммония [210], магния [76], кальция [282, 385]. В это время предпринимаются и первые попытки некоторой начальной классификации минералов урана по вилам И разновидностям [268]. Однако использование в исследованиях природного сырья, представляющего собой механическую смесь с другими минералами и не являющуюся индивидуальной кристаллической фазой, позволяет считать полученные в этот период результаты лишь ориентировочными. Несколько позже, наряду с природными соединениями стали изучать их синтетические аналоги. В этой связи обращает на себя внимание отсутствие в природе целого ряда соединений, которые достаточно легко могут быть синтезированы в лабораторных условиях. Так, например, производные рубидия и цезия в природе практически не встречаются, что, вероятно, обусловлено небольшим содержанием соответствующих щелочных элементов в земной коре. То же самое относится к лантаноидам и актиноидам. Низкая концентрация и большая рассеянность германия, по всей видимости, являются причинами отсутствия каких-либо образований. ураногерманатных минеральных Ураноборатные минералы также в природе не обнаружены, что может быть вызвано относительно высокой растворимостью соединений бора (III) в водных растворах. Именно этим можно объяснить весьма ограниченное число публикаций, посвященных

свойствам соответствующих соединений, и их полным отсутствием в научной литературе в рассматриваемый период времени.

Интенсивное изучение физико-химических свойств оксидно-солевых соединений урана (VI) началось в 60-х годах XX столетия. В это время появились публикации. касающиеся разработки различных методик получения уранофосфатов [9, 70, 71, 357, 370, 400], ураноарсенатов [369], ураносиликатов [77, 78, 214, 298, 301, 302, 354, 359], уранованадатов [20, 21, 220, 235, 300] и уранатов [24, 32, 49, 50, 55, 108, 124, 218, 237, 270, 296, 297]. Значительную роль сыграло также развитие в этот период рентгеновских методов исследования кристаллических тел, что позволило расшифровать структуры целого ряда известных минералов и охарактеризовать их как соединения со слоистым типом структуры. В научной литературе появилась первая надежная информация о растворимости оксидно-солевых соединений урана [16, 34, 79, 357, 400]. Постановка этих исследований была продиктована необходимостью понимания генезиса урановых месторождений с целью их использования в атомной энергетике и поиском условий регенерации и хранения ядерного топлива.

Более поздние работы, относящиеся к 70 – 80-м годам XX века, были связаны с возникшим фундаментальным интересом к оксидно-солевым соединениям урана (VI) [15, 213, 389, 399, 414] и обнаружением у некоторых представителей полезных оптических и электрофизических свойств [228, 272, 404, 405, 406]. Различными исследователями была отмечена высокая протонная проводимость уранофосфорной кислоты [346], равная 0.2 Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> при 90°С. Она оказалась выше, чем у известных в то время твердых протонпроводящих материалов. В это же время активно продолжались работы по синтезу и исследованию рассматриваемых соединений [10, 48, 51, 52, 53, 54, 121, 139, 211, 212, 232, 233, 234, 243, 244, 246, 247, 257, 259, 264, 265, 271, 273, 275, 277, 279, 281, 291, 306, 310, 315, 324, 329, 330, 343, 252, 353, 356, 362, 367, 368, 372, 382, 383, 384, 388, 391, 392, 393, 396, 401, 417, 418]. К середине семидесятых годов накопился достаточно обширный материал по строению оксидно-солевых соединений урана, встречающихся в природе в виде минералов. Это позволило Г.А. Сидоренко провести обобщение имеющихся сведений и издать в 1978 году монографию «Кристаллохимия минералов урана», которая стала настольной книгой для современников и будущих поколений исследователей [120]. С выходом этой монографии работы по синтезу новых урансодержащих соединений начали носить все более систематизированный расширились И И фундаментальный характер. К этому периоду относится получение первых синтетических ураногерманатов, аналогов которых нет в природных условиях [313, 314]. Во второй половине восьмидесятых годов пришло понимание опасности, которую несёт в себе не только ядерное оружие, но и атомная энергетика, используемая В мирных целях. Ученому миру и широкой общественности стали известны последствия аварий на атомных электростанциях, самая крупная из которых произошла в Чернобыле. В этой связи увеличилось число работ, направленных на изучение поведения соединений урана в биосфере и в первую очередь в водных растворах [26, 27, 28, 29, 311, 328, 404]. Эти работы вышли на принципиально новый уровень и уже не ограничивались информацией только о растворимости соединений. Авторы использовали полученные данные для расчета констант гетерогенных равновесий функций, И термодинамических были предприняты первые попытки моделирования поведения урансодержащих соединений в водных растворах [27, 28]. Исследователи всё больше обращали внимание на чистоту и кристалличность используемых в экспериментах соединений урана, предварительно контролируя их состав различными методами анализа. Возросло число работ, посвященных изучению комплексных соединений урана в водных растворах [27, 28, 237, 329, 330, 355, 356, 404, 405, 406, 407]. Однако эти исследования все еще не носили системного характера. относились Они к отдельным соединениям И ограничивались определением растворимости в кислых средах. В работах не учитывались структурные изменения, произошедшие с кристаллическими соединениями, подвергающимися воздействию водных растворов.

В конце XX и в начале XXI века интерес к исследованию оксидно-солевых возрос, что соединений урана (VI) подтверждается увеличением числа соответствующих публикаций в высокорейтинговых международных изданиях [35, 40, 128, 129, 150, 151, 157, 158, 165, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 201, 202, 203, 204, 205, 207, 215, 241, 262, 287, 305, 316, 342, 352, 360, 364, 402, 403, 408, 410, 412]. Продолжаются работы по синтезу новых соединений, исследованию их структуры, в том числе методом рентгеноструктурного анализа [4, 109, 223, 238, 242, 256, 258, 263, 266, 272, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 373]. Несмотря на, казалось бы, длительное и полное изучение ионно-молекулярных форм урана (VI) в растворе, проводятся дальнейшие исследования природы и устойчивости его комплексов с различными лигандами [236, 261, 307, 327, 337, 344, 347, 349, 365, 371]. Большое число работ направлено на изучение гидроксокомплексов урана (VI) в слабокислых, нейтральных и щелочных средах [261, 307, 347,349, 365]. Необходимость таких исследований диктуется проблемами ограничения миграции экологически опасных радионуклидов и моделирования их поведения в окружающей среде. Продолжаются работы по изучению растворимости оксидносолевых соединений урана (VI) и оценке возможности их использования для урана и других радионуклидов в связывания природных условиях и технологических процессах [161, 245, 280, 285, 292, 303, 345, 350, 358, 363, 380, 381, 387, 395, 407, 409]. В 2003 году выходит в свет «Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, and Plutonium», а в 2004 году «Chemical thermodynamics of uranium», В которых собрана вся информация 0 термодинамических константах соединений урана [286, 288]. Однако в них отсутствуют какие-либо данные о соединениях урана с ванадием, бором, редкоземельными и целым рядом других элементов. В 2007 году была опубликована обзорная работа «Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds», посвященная структуре неорганических соединений актиноидов, в [308]. В этой работе представлены том числе и урана результаты рентгеноструктурных исследований и в этом издании также нет сведений о

строении ураногерманатов, ураноборатов, оксидно-солевых соединениях урана с редкоземельными и многими другими элементами. Отсутствуют систематические исследования в области структурной и химической совместимости урана (VI) с элементами в широком диапазоне степеней окисления, включая лантаноиды и существует большая неопределенность актиноиды, В понимании кристаллохимических границ существования известных и возможных оксидносоединений. Ha химическом факультете Нижегородского солевых государственного университета в 2003 и 2009 годах были представлены результаты исследований оксидно-солевых соединений урана, выполненные с участием автора данной работы. Однако эти исследования ограничены разработкой методов синтеза и изучением строения. В них практически не затронуты вопросы состояния урановых соединений в водных растворах [45, 127]. В 2008 году в Journal of Chemical Thermodynamics опубликован обзор по растворимости соединений урана в водных растворах [284]. Этот обзор включает все известные статьи в области гидролитической устойчивости урансодержащих минералоподобных соединений и подтверждает полное отсутствие в мировой научной литературе информации о состоянии в водных растворах большинства из представленных в диссертационной работе соединений.

Подводя итог анализу современного состояния химии урана и проблем, связанных с использованием радионуклидов в атомной энергетике, необходимо отметить актуальность, своевременность, научную и практическую значимость систематического исследования состояния новых сложных неорганических соединений урана (VI) в водных растворах. Результаты изучения процессов химической и кристаллографической совместимости различных элементов Периодической таблицы в составе оксидно-солевых соединений урана (VI), исследования механизмов и закономерностей образования труднорастворимых урансодержащих фаз В гетерогенных водно-солевых системах будут способствовать развитию фундаментальной научной базы химии водных растворов радиоактивных элементов. Без знаний в этой области в настоящее

59

время невозможно рациональное и безопасное функционирование предприятий ядерного топливного цикла и решение целого комплекса проблем экологического и технологического плана, назревших в результате прагматичного использования урана в атомной энергетике.

### ГЛАВА 2 МЕТОДЫ СИНТЕЗА, АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНО-СОЛЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI)

Изучение физико-химических свойств и получение объективной информации о соединениях урана (VI) предполагает использование современных физических методов исследования в сочетании с известными классическими вариантами химического и физико-химического анализа. Для возможности оценки достоверности полученных результатов в данном разделе изложены способы синтеза оксидно-солевых соединений урана (VI), методы установления их химического и функционального состава, строения, степени чистоты и фазовой индивидуальности образцов полученных соединений. В этой главе подробно описана методология исследования состояния соединений урана (VI) в водных растворах, включающая непосредственно проведение эксперимента и получение равновесных гетерогенных водно-солевых систем, изучение рентгенографических, оптических и термических характеристик кристаллических соединений первичного и вторичного происхождения, определение концентраций и форм существования основных структурообразующих элементов исследуемых соединений в насыщенных водных растворах. Здесь же представлены способы расчета констант равновесия и стандартных термодинамических функций гетерогенных реакций и участвующих в них компонентов, а также методы моделирования состояния гетерогенных водно-солевых систем исследуемых соединений урана, позволяющие рассчитывать кривые растворимости и диаграммы состояния твердых фаз и насыщенных водных растворов.

#### 2.1. Синтез оксидно-солевых соединений урана (VI)

Для исследования химической устойчивости и физико-химических свойств оксидно-солевых соединений урана (VI) необходимы образцы этих соединений достаточной степени чистоты и кристалличности. В этой связи на первом этапе

работы было синтезировано 200 соединений около урана состава  $xA^kO_{k/2}$ ·у $B^mO_{m/2}$ ·z $UO_3$ ·n $H_2O$ , где  $A^k$  – щелочные, щелочноземельные, d-переходные и редкоземельные элементы, B<sup>m</sup> – P, As, V, Si, Ge, B. Научная новизна синтетической части исследования заключается в разработке новых и адаптации уже известных методик синтеза в направлении поиска оптимальных температур и давлений, ионной силы и кислотности растворов, концентраций и химической формы исходных реагентов. В этом разделе представлены общие подходы к синтезу оксидно-солевых соединений урана (VI), приведено обоснование выбора того или иного способа синтеза, представлены оптимальные условия протекания реакций, подробно изложены методики получения уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов и ураноборатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов. При этом здесь не рассматриваются способы синтеза соединений хА<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·уВ<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, в которых x = 0 или y = 0, или одновременно выполняются оба этих условия. К таким соединениям относятся полиуранаты одно-, двух- и трехвалентных элементов, гидратированные оксиды и гидроксиды урана (VI), фосфаты, арсенаты и ванадаты уранила с различным гидратным числом. Они образуются в качестве вторичных донных фаз при взаимодействии исследуемых уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов и ураноборатов с водными растворами и по этой причине будут представлены и обсуждены в соответствующих разделах, посвященных изучению их состава, строения и свойств.

#### 2.1.1. Методы синтеза оксидно-солевых соединений урана (VI)

В литературе известно большое количество методик синтеза оксидносолевых соединений урана (VI), однако, нет единого универсального и в то же время препаративно удобного способа для получения всех указанных соединений. Подробный обзор известных методик, включая их анализ, систематизацию и критическую оценку проведен в работах [45, 127]. Несмотря на разнообразие, все известные методики по типу лежащей в их основе реакции можно разделить на три группы:

- синтез реакцией ионного обмена [402, 414];
- синтез реакцией осаждения из раствора [224, 246, 313, 314, 376,];
- синтез реакцией в твердой фазе [224, 228, 243, 271, 272, 273].

Получение урановых соединений методами первой и второй групп зачастую проводят в гидротермальных условиях с целью повышения степени кристалличности образующихся продуктов, преодоления энергетического барьера реакции или для сокращения времени синтеза. В данной работе для получения уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов и ураноборатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов использованы все указанные типы реакций. Выбор метода синтеза обусловлен необходимостью получения соединений заданного состава и строения с высокой степенью кристалличности и химической чистоты. Синтезом реакцией в твердой фазе удалось получить лишь уранованадаты и уранобораты элементов в степени окисления +1. Метод осаждения из раствора оказался наиболее эффективным для ураносиликатов и ураногерманатов; этим способом получены производные щелочных, редкоземельных и некоторых d-переходных элементов. Слоистый характер кристаллической структуры соединений урана (VI) обусловил возможность использования метода ионного обмена для получения многих его представителей. Таким способом синтезированы все уранофосфаты и ураноарсенаты, а также ураносиликаты и ураногерманаты ряда элементов в степени окисления +2. Уранованадаты щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов получены путем взаимодействия пированадата уранила с водными растворами соответствующих солей в гидротермальных условиях. Способы синтеза, реагенты и условия проведения реакций представлены в Таблице 2.1. Методики получения соединений подробно изложены в следующих разделах.

**Таблица 2.1.** Методики синтеза оксидно-солевых соединений урана состава  $xA^kO_{k/2}\cdot yB^mO_{m/2}\cdot zUO_3\cdot nH_2O$ 

A <sup>k</sup>	Метод синтеза	Реагенты, условия	T, ⁰C	Время синтеза
		$B^m - P$ , As		•
Li, Na, K, Rb, Cs, NH4, Ca, Sr, Ba	Ионный обмен	$HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O + A^{k}(OH)_{k}$ $v(H) : v(A^{k}) = 1 : 1$	18-25	1-2 ч
Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Y, La-Lu	Ионный обмен	$HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O : A^{k}An (An - NO_{3}^{-}, Cl^{-})$ v(H) : v(A <sup>k</sup> ) = 1 : 5	18-25	5-6 ч
		$B^m - V$	I	
Na, K, Rb, Cs, Tl	Твердофазный синтез	$UO_{2}(NO_{3})_{2} \cdot 6H_{2}O : V_{2}O_{5} : A^{I}NO_{3}$ v(U) : v(V) : v(A <sup>k</sup> ) = 1 : 1 : 1	500	10 ч
Li, Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Y, La-Lu	Реакция между кристаллическим веществом и раствором	$(UO_2)_2V_2O_7, A^kAn (An - NO_3, Cl)$ $\nu(U) : \nu(A^k) = 1 : 5$ pH 3	100	1 сут
		B <sup>m</sup> – Si, Ge	•	•
Li, Na, K, Rb, Cs, NH4, Sr, Ba	Осаждение из раствора в гидротермальных условиях	$UO_{2}(NO_{3})_{2} : B^{IV}O_{2} : A^{k}(NO_{3})_{k}$ v(U) : v(B <sup>IV</sup> ) : v(A <sup>k</sup> ) = 1 : 1 : 10 pH 11.5	200 /130	15 ч / 12 ч
Mg, Ca	Ионный обмен	$KHB^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O, A^{II}(NO_{3})_{2}$ $v(K) : v(A^{II}) = 1 : 50, pH 4-5$	200	12 ч
Co, Ni, Cu, Zn	Ионный обмен	$KHSiUO_6 \cdot H_2O, A^{II}(NO_3)_2$ $v(K) : v(A^{II}) = 1 : 15$	100	5 сут
	Осаждение из раствора в гидротермальных условиях	$UO_{2}(CH_{3}COO)_{2} : GeO_{2} : A^{II}(NO_{3})_{2}$ v(U) : v(Ge) : v(A <sup>II</sup> ) = 2 : 2 : 1	200	2 сут
La-Lu	Осаждение из раствора в гидротермальных условиях	$UO_{2}(CH_{3}COO)_{2}:Na_{2}SiO_{3} \cdot 9H_{2}O:A^{III}Cl_{3}$ $UO_{2}(CH_{3}COO)_{2}:GeO_{2}:A^{III}Cl_{3}$ $v(U):v(B^{IV}):v(A^{III}) = 3:3:1$	90	14 сут / 10 сут
		$\mathbf{B}^{m}-\mathbf{B}$		1
Li	Твердофазный синтез	$UO_3: B_2O_3: Li_2CO_3$ v(U): v(B): v(Li) = 1: 2.4: 2.4	750	8ч
Na	Твердофазный синтез	$UO_3: B_2O_3: Na_2CO_3$ v(U): v(B): v(Na) = 1: 1.8: 1.2	750	8ч
К	Твердофазный синтез	$UO_3: B_2O_3: K_2CO_3$ v(U): v(B): v(K) = 1: 2.5: 1.25	800	8ч
Rb	Твердофазный синтез	$UO_3: B_2O_3: Rb_2CO_3$ v(U): v(B): v(Rb) = 1: 2.5: 1.25	1000	8ч
Cs	Твердофазный синтез	$UO_3: B_2O_3: Cs_2CO_3$ v(U): v(B): v(Cs) = 1:3:1.25	1000	8ч
Ca	Твердофазный синтез	$UO_3: B_2O_3: CaCO_3$ v(U): v(B): v(Ca) = 1:3:1.25	850	8ч

#### 2.1.2. Синтез уранофосфатов и ураноарсенатов

Анализ литературных данных показал, что получить уранофосфаты и твердофазными реакциями ураноарсенаты не удается, вероятно, ИЗ-За неустойчивости оксидов фосфора и мышьяка в высшей степени окисления при повышенных температурах. Использование метода осаждения из раствора также не дает удовлетворительных результатов. Получаемые при этом кристаллические фазы, как правило, не являются индивидуальными соединениями, а представляют собой механические смеси или твердые растворы [376, 414]. Наибольшее распространение для синтеза уранофосфатов и ураноарсенатов нашел метод ионного обмена [376]. С его использованием можно получить соответствующие соединения практически со всеми элементами в степени окисления +1, +2 и +3 [157, 158, 170, 171, 172, 174, 175, 179, 185, 187, 195, 317, 320, 404, 405, 406]. Универсальность этого метода в данном случае объясняется возможностью использования подходящей ионообменной матрицы, в качестве которой выступает уранофосфорная или ураномышьяковая кислота состава HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O (B<sup>V</sup> – P, As). С одной стороны, слоистое строение этих соединений обусловливает их катионообменные свойства и возможность обмена ионов гидроксония, располагающихся в межслоевом пространстве, на катионы с широким спектром размерных параметров и зарядов. С другой стороны, участвующие в процессе ионного обмена ионы гидроксония позволяют достаточно легко смещать равновесие в сторону продуктов реакции и контролировать полноту обмена. Именно этот метод и был использован нами для синтеза уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов.

### 2.1.2.1. Получение $A^k(B^V UO_6)_k$ nH<sub>2</sub>O ( $A^k$ -Li,Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Ca, Sr, Ba; $B^V - P$ , As)

Уранофосфаты и ураноарсенаты щелочных и щелочноземельных элементов, гидроксиды которых являются хорошо растворимыми сильными основаниями, синтезировали способом pH-метрического титрования по реакции: kHB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub>+A<sup>k</sup>(OH)<sub>k</sub>+(n-4k)H<sub>2</sub>O ↔ A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub>+kH<sub>2</sub>O. (2.1) Для этого навеску HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O массой 1 г помещали в 100 мл 0.1 моль/л A<sup>k</sup>An<sub>k</sub> (An – Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и к полученному насыщенному раствору приливали 0.1 моль/л A<sup>k</sup>(OH)<sub>k</sub> небольшими порциями по 0.1 – 0.5 мл. Использование гидроксидов для проведения ионного обмена позволило сместить равновесие реакции (2.1) вправо и уменьшить время синтеза. Полноту обмена контролировали по кривым титрования в координатах pH – моль экв A<sup>k</sup>(OH)<sub>k</sub> на количество HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. Продукты титрования отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Этим способом были получены следующие соединения: LiPUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, NaPUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O, KPUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ba(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O, LiAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, NaAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O, KAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O, RbAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O, CsAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ca(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Sr(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Ba(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O.

# 2.1.2.2. Получение $A^k(B^V UO_6)_k nH_2O(A^k - Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; <math>B^V - P$ , As)

Уранофосфаты и ураноарсенаты магния, свинца, d-переходных и редкоземельных элементов синтезировали реакцией ионного обмена между кристаллами HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O и 0.1 моль/л A<sup>k</sup>An<sub>k</sub> (An – Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>):

 $kHB^{V}UO_{6}\cdot 4H_{2}O_{(\kappa)}+A^{k}An_{k} + (n-4k)H_{2}O \leftrightarrow A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O_{(\kappa)}+kHAn.$  (2.2) Для смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции проводили многократное обновление растворов солей, контактировавших с осадком. Повышение температуры также позволяло сместить равновесие реакции (2.2) вправо, однако, в случае уранофосфатов нагрева избегали из-за возможного разрушения уранофосфорной кислоты и образования фосфата уранила, не способного к ионному обмену. Полноту протекания реакции ионного обмена контролировали измерением pH маточного раствора. Синтез заканчивали, когда это значение оставалось неизменным в течение 0.5 – 1 часа и не отличалось от pH исходного 0.1 моль/л раствора  $A^kAn_k$ . Полученные осадки также промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Таким образом были получены соединения следующего состава: Mg(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Mn(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, Co(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, Ni(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, Cu(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, Zn(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, Cd(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, Pb(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Ln(PUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, Mg(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O Mn(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, Co(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, Ni(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, Cu(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, Cd(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, Pb(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Ln(AsUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y).

2.1.2.3. Получение  $HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O(B^{V} - P, As)$ 

Уранофосфорную HPUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O и ураномышьяковую HAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O кислоты, которые использовали в качестве ионообменных матриц при синтезе соответствующих уранофосфатов и ураноарсенатов, получали по реакции осаждения из раствора:

$$H_{3}B^{V}O_{4}+UO_{2}(NO_{3})_{2} \rightarrow HB^{V}UO_{6}\cdot 4H_{2}O_{(\kappa)}+2HNO_{3}.$$

$$(2.3)$$

При синтезе обращали внимание на температурный режим протекания реакции и кислотность образующегося маточного раствора, только кислая среда которого обеспечивала получение соединений достаточной степени чистоты. Для осаждения HPUO<sub>6</sub> 4H<sub>2</sub>O к 100 мл 1.5 моль/л H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> добавляли 60 мл 1 моль/л UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> со скоростью 6 – 10 капель в минуту при интенсивном перемешивании и температуре 5 – 10°C. Перемешивание при пониженной температуре продолжали в течение трех суток, после чего образовавшийся осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали охлажденной дистиллированной водой и высушивали в боксе при температуре 18 – 25°C.

Синтез HAsUO<sub>6</sub>· 4H<sub>2</sub>O проводили в круглодонной колбе емкостью 0.5 л, в которую помещали 100 мл 0.15 моль/л H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> и приливали по каплям при интенсивном перемешивании 20 мл 0.25 моль/л UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Затем колбу с рабочим раствором присоединяли к обратному холодильнику и нагревали на

песчаной бане в течение трех суток. Образовавшийся осадок HAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали в боксе с воздушной атмосферой при 18 – 25°C.

#### 2.1.3. Синтез уранованадатов

По литературным данным наиболее эффективным методом получения безводных уранованадатов щелочных элементов является синтез по реакции в твердой фазе. В качестве исходных реагентов могут быть использованы нитрат уранила и метаванадат соответствующего щелочного элемента [224, 243] или оксилы урана (VI), ванадия (V) и нитраты щелочных элементов [5]. Гидратированные уранованадаты щелочноземельных, d-переходных, редкоземельных и некоторых щелочных элементов длительное время не удавалось получить. Метод твердофазной реакции в этом случае по понятным причинам не давал положительного результата. Метод осаждения из раствора, заключающийся в последовательном сливании соответствующих реагентов, приводил к осаждению низкокристаллических соединений переменного состава, в котором соотношение ванадия к урану могло невоспроизводимо изменяться с течением времени от 4:1 до 1:1 [20, 21]. Проведение реакции осаждения в гидротермальных условиях принципиально не изменяло ситуации [21, 246, 247]. Ионный обмен также не приводил к желаемым результатам. Соединение состава HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, столь удачно выполняющее функцию ионообменной матрицы в случае уранофосфатов и ураноарсенатов, для ванадия получить не удалось, вероятно, из-за более сложной химии его водных растворов. Несмотря на слоистое строение уранованадатов, использование уранованадата калия в качестве ионообменной матрицы не позволило разработать методику синтеза какого-либо другого представителя этого ряда соединений, поскольку реакция обмена даже в гидротермальных условиях протекала в течение нескольких Удачное решение найдено в работе [193], В месяцев. было которой кристаллогидраты уранованадатов предложено получать взаимодействием

кристаллического пированадата уранила  $(UO_2)_2V_2O_7$  с солями соответствующих элементов в гидротермальных условиях. Проведенный анализ литературных данных обусловил выбор способа синтеза соответствующих оксидно-солевых соединений урана и ванадия с различными элементами в представленной работе.

2.1.3.1. Получение 
$$A^{I}VUO_{6}$$
 nH<sub>2</sub>O ( $A^{I}$  – Na, K, Rb, Cs, Tl)

Уранованадаты натрия, калия, рубидия, цезия и таллия получали с помощью реакции в твердой фазе:

 $2UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + V_2O_5 + 2A^1NO_3 \rightarrow 2A^1VUO_6 + 6NO_2\uparrow + 1.5O_2\uparrow + 12H_2O\uparrow$ . (2.4) Для этого исходные реактивы  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $V_2O_5$  и  $A^1NO_3$  смешивали в соотношении 1 : 0.5 : 1 и растирали в агатовой ступке. В процессе перетирания в смесь периодически добавляли ацетон во избежание образования урансодержащей пыли и для ее гомогенизации. Полученную шихту сушили при 200°C и прокаливали на воздухе при 500°C в течении 8 часов для разложения исходных нитратов. Образовавшуюся смесь оксидов вновь растирали с ацетоном и окончательно прокаливали при 650°C в течение 10 часов. Полученные образцы соединений промывали дистиллированной водой и сушили при 600°C. Этим способом были получены безводные уранованадаты NaVUO<sub>6</sub>, KVUO<sub>6</sub>, RbVUO<sub>6</sub>, CsVUO<sub>6</sub> и TIVUO<sub>6</sub>.

Для получения кристаллогидрата NaVUO<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, безводный NaVUO<sub>6</sub>, синтезированный методом высокотемпературной твердофазной реакции, помещали в круглодонную колбу, заливали дистиллированной водой и кипятили с обратным холодильником в течение 40 часов. Далее полученный образец высушивали на воздухе в течение суток.

Уранованадаты щелочноземельных, d-переходных, редкоземельных элементов и лития синтезировали путём взаимодействия кристаллического пированадата уранила  $(UO_2)_2V_2O_7$  с водным раствором нитрата или хлорида соответствующего металла в молярном соотношении 1 : 5 при pH ~ 3:

 $k/2(UO_2)_2V_2O_{7(\kappa)}+A^k(An)_k+(n+0.5k)H_2O \rightarrow A^k(VUO_6)_k\cdot nH_2O_{(\kappa)}+kHAn.$  (2.5) В данной работе реакцию проводили кипячением полученного раствора с осадком в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение суток. Полученные образцы твердой фазы промывали  $1\cdot10^{-3}$  M HNO<sub>3</sub> и высушивали на воздухе. Предложенный способ позволил синтезировать уранованадаты, не уступающие по степени кристалличности и чистоты, соединениям, полученным в гидротермальных условиях. Использование при этом стандартного лабораторного оборудования дало возможность серийного проведения синтеза и получения достаточного количества образцов в короткий срок. Этим способом были получены следующие уранованадаты: LiVUO<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, Mg(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, Ca(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, Sr(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, Ba(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, Mn(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Cd(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ni(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, Cu(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Zn(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Cd(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Pb(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, Ln(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y).

Для синтеза пированадата уранила  $(UO_2)_2V_2O_7$  сливали равные объемы растворов  $UO_2(NO_3)_2$  и  $NH_4VO_3$  с концентрацией  $1\cdot 10^{-2}$  моль/л:

 $2UO_2(NO_3)_2+2NH_4VO_3 \rightarrow (UO_2)_2V_2O_{7(\kappa)}+2NH_4NO_3+2NO_2\uparrow+0.5O_2\uparrow$ . (2.6) Полученный раствор с осадком выпаривали, а образовавшийся твердый продукт прокаливали при 750°C в течение 2 – 3 часов. В этом способе процесс перетирания твердых реагентов, неизбежно предшествующий синтезу и сопровождающий твердофазную реакцию, был удачно заменен естественной гомогенизацией реактивов на молекулярном уровне, происходящей при выпаривании раствора. Это позволило сократить время синтеза кристаллического пированадата уранила, столь необходимого для получения большого числа уранованадатов различных элементов.

#### 2.1.4. Синтез ураносиликатов и ураногерманатов

Для получения ураносиликатов и ураногерманатов используют методы осаждения из раствора и ионного обмена. Оба способа реализуют при повышенной температуре и синтез зачастую проводят в гидротермальных условиях. Твердофазные реакции в случае соединений урана с кремнием и германием не применяют из-за высокой термической устойчивости соответствующих оксидов. Получение первого синтетического ураносиликата осуществлено в 1961 году путем осаждения NaHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O из раствора, содержащего эквивалентные количества ацетата уранила и метасиликата натрия [298]. Существенным недостатком этой методики является длительное протекание реакции в течение 7 – 9 дней, наличие большого числа промежуточных стадий и трудность получения производных всех щелочных элементов вследствие отсутствия соответствующих метасиликатов. Ураносиликат калия в лабораторных условиях впервые получен в 1992 году из нитрата уранила, хлорида калия и мелкоизмельченного кварца [350]. По аналогичной методике с использованием ацетата кальция синтезирован  $Ca(HSiUO_6)_2 \cdot 5H_2O$  [350]. В [58, 190, 402] представлен универсальный работах метод получения ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов и аммония, основанный на взаимодействии в гидротермальных условиях растворенного в воде нитрата уранила и соли соответствующего элемента с кварцевым стеклом или оксидом германия при pH ~ 11.5. Главным недостатком этой методики является образование побочных продуктов в виде коллоидного или кристаллического осадка и сложность удаления мелких частиц кварца. В 1975 году методом

осаждения из водного раствора, содержащего ацетат уранила, GeO2 и CuCl2,  $Cu(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ [314]. впервые синтезирован ураногерманат меди Впоследствии авторы работ [151] использовали данный метод для получения производных других 3d-переходных элементов. Этот же способ был применен для синтеза ураносиликатов элементов в степени окисления +3 [184]. В то же время, сведения о методах получения ураногерманатов редкоземельных элементов в литературе отсутствовали. Позже для синтеза ураносиликатов и ураногерманатов был предложен метод ионного обмена с использованием в качестве матрицы соединения состава КВ<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O [150, 181, 183, 196, 207]. Этот способ позволил существенно сократить время синтеза и увеличить степень кристалличности образующихся продуктов, однако, он не применим для получения соединений с элементами, имеющими большой ионный радиус, такими как рубидий, цезий, стронций, барий и все редкоземельные элементы. В целом имеющаяся информация свидетельствует о большом разнообразии методик получения ураносиликатов и ураногерманатов, которые отличаются не только типом формой взаимодействующих реакции, но реактивов, условиями И И длительностью проведения синтеза. Каждая из известных методик не является универсальной и имеет свои достоинства и недостатки. При выборе методики синтеза в данной работе руководствовались необходимостью получения чистых кристаллических соединений без примеси побочных продуктов или реагентов. Путем варьирования условий протекания реакций, включающих температуру, концентрацию, соотношение и форму реагентов, были сформулированы следующие методики.

2.1.4.1. Получение 
$$A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$$
 ( $A^k$ - Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Sr, Ba,  $B^{IV} - Si$ , Ge)

Ураносиликаты и ураногерманаты щелочных элементов, стронция, бария и аммония получали осаждением из раствора в гидротермальных условиях по следующей реакции:
$$A^{k}(NO_{3})_{k}+kUO_{2}(NO_{3})_{2}+kB^{IV}O_{2}+(2k+n)H_{2}O \rightarrow A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O_{(\kappa)}+3kHNO_{3}.$$
(2.7)

Для этого в тефлоновый стакан объемом 50 мл помещали навески A<sup>k</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>k</sub> и UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, приливали свежеприготовленный щелочной раствор SiO<sub>2</sub> или водный раствор GeO<sub>2</sub>, затем доводили pH среды до 11.5 раствором 0.1 моль/л A<sup>k</sup>(OH)<sub>k</sub>. Мольное соотношение исходных реагентов в смеси  $A^{k}(NO_{3})_{k}$ :  $UO_{2}(NO_{3})_{2}$  :  $B^{IV}O_{2}$ составляло 10 : 1 : 1. Тефлоновый стакан с реакционной смесью нагревали в стальном герметичном реакторе при 200°С в течение 15 ч для ураносиликатов и при 130°С в течение 12 ч для ураногерманатов [159, 182, 190]. Использование свежеприготовленного щелочного раствора кремния (IV) вместо измельченного кварца, позволило решить проблему отделения полученных соединений от мелкодисперсных частиц SiO<sub>2</sub> и тем самым увеличить степень чистоты синтезированных образцов. Образовавшиеся осадки A<sup>k</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили в боксе с воздушной атмосферой при температуре 18 – 25°С. Этим способом были получены следующие соединения: LiHSiUO<sub>6</sub>·1.5H<sub>2</sub>O, NaHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, KHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, RbHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, CsHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>HSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, Sr(SiUO<sub>6</sub>)·H<sub>2</sub>O, Ba(SiUO<sub>6</sub>)·H<sub>2</sub>O, NaHGeUO<sub>6</sub> $\cdot$ 2.5H<sub>2</sub>O, KHGeUO<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, LiHGeUO<sub>6</sub> $\cdot$ 3.5H<sub>2</sub>O, RbHGeUO<sub>6</sub> $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O, CsHGeUO<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>HGeUO<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, Sr(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ba(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O.

## 2.1.4.2. Получение $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}$ ·nH<sub>2</sub>O ( $A^{k}$ - Mg, Ca; $B^{IV}$ – Si, Ge)

Ураносиликаты и ураногерманаты магния и кальция получали методом ионного обмена в гидротермальных условиях по следующей реакции:

 $A^{II}(NO_3)_2+2KHB^{IV}UO\cdot nH_2O \rightarrow A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2\cdot nH_2O_{(\kappa)}+2KNO_3.$  (2.8) Для этого в тефлоновый стакан помещали 0.1 г KHB^{IV}UO\cdot nH\_2O и раствор нитрата соответствующего двухвалентного элемента  $A^{II}(NO_3)_2$  при мольном соотношении K :  $A^{II} = 1 : 50$ , синтез проводили при pH раствора 4 – 5. Стальной герметичный реактор с тефлоновым стаканом выдерживали при температуре 200°С в течение 12 часов [159, 181, 183]. Полученные осадки отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. С помощью этой методики были синтезированы Mg(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, Mg(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ca(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O. Соединения стронция и бария этим способом получить не удалось даже при многократном увеличении времени синтеза.

2.1.4.3. Получение  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}$ ·nH<sub>2</sub>O ( $A^{k}$ - Mn, Co, Ni, Cu, Zn;  $B^{IV}$  – Si, Ge)

Синтез ураносиликатов состава  $A^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$  ( $A^{II}$  – Co, Ni, Cu, Zn) осуществляли также методом ионного обмена по реакции (2.8). Для этого в стеклянную круглодонную колбу помещали 0.1 г KHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O, приливали раствор  $A^{II}(NO_3)_2$  в мольном соотношении 1 : 15 и кипятили с обратным холодильником на песчаной бане в течение 22 часов. Затем раствор  $A^{II}(NO_3)_2$  заменяли свежеприготовленным и кипятили ещё в течение 15 часов. Гидротермальный вариант проведения синтеза при более высокой температуре, как это рекомендовано в [112], приводил к разрушению структуры ураносиликата калия и образованию смеси соддиита (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и гидроксида соответствующего d-переходного элемента  $A^{II}(OH)_2$ .

Для синтеза Mn(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в тефлоновый стакан помещали 100 мг Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, растворенного в 20 мл H<sub>2</sub>O, к полученному раствору приливали по 10 мл растворов UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> и MnSO<sub>4</sub> при мольном соотношении Mn : Si : U = 1 : 2 : 2. Реакцию проводили в стальном реакторе при температуре 130°C в течение 7 часов [150].

Синтез ураногерманатов 3d-переходных элементов осуществляли по реакции осаждения из водного раствора, содержащего растворимую модификацию GeO<sub>2</sub>, нитрат соответствующего 3d-переходного элемента и ацетат уранила в атомном соотношении  $M^{II}$ : Ge : U = 1 : 2 : 2.

$$A^{II}(NO_3)_2 + 2UO_2(NO_3)_2 + 2GeO_{2(p-p)} + 10H_2O \rightarrow A^{II}(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O_{(\kappa)} + 6HNO_3.$$
(2.9)

Для получения производных кобальта, никеля, меди и цинка 100 мг оксида германия растворяли в 20 мл дистиллированной воды, нагретой до 90°С, добавляли по 10 мл раствора ацетата уранила и соли 3d-переходного элемента. Полученный раствор переносили в кварцевую ампулу и выдерживали при 90°С в течение двух суток. Ураногерманат марганца получали при температуре 5°С, вследствие окислительно-восстановительной нестабильности ионов Mn<sup>2+</sup>. Кристаллизацию образующихся аморфных соединений проводили в маточном растворе при 60°С в течение 20 часов [151]. Образующиеся кристаллические осадки отделяли от растворов центрифугированием, отмывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

С помощью методик, описанных в этом разделе, были получены соединения состава:  $Mn(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cu(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mn(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cu(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ .

2.1.4.4. Получение 
$$A^k(HB^{IV}UO_6)_k$$
·nH<sub>2</sub>O ( $A^k$ - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho,  
Er, Tm, Yb, Lu, Y;  $B^{IV} - Si$ , Ge)

Для получения ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов использовали метод осаждения из раствора, содержащего нитрат трехвалентного элемента, метасиликат натрия или оксид германия и ацетат уранила в мольном соотношении  $A^{III}$ :  $B^{IV}$ : U = 1: 3 : 3. Образование продуктов происходило в соответствии с реакциями:

$$3Na_{2}SiO_{3(p-p)}+3UO_{2}(NO_{3})_{2}+A^{III}(NO_{3})_{3}+13H_{2}O \rightarrow$$
  
$$\rightarrow A^{III}(HSiUO_{6})_{3}\cdot 10H_{2}O_{(\kappa)}+6NaNO_{3}+3HNO_{3}; \qquad (2.10)$$
  
$$3GeO_{2(p-p)}+3UO_{2}(NO_{3})_{2}+A^{III}(NO_{3})_{3}+14H_{2}O \rightarrow$$

$$\rightarrow A^{III}(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O_{(\kappa)} + 9HNO_3.$$
 (2.11)

Образовавшийся аморфный осадок вместе с маточным раствором запаивали в стеклянные ампулы и выдерживали в термостате при 90°С в течение 170 часов. Для увеличения кристалличности осадка ампулы переносили в термошкаф и выдерживали при 60°С в течение 340 часов. Полученные осадки отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Этим способом были получены  $Ln(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  и  $Ln(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$  (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Y). В нашей работе предложена методика и впервые синтезированы ураногерманаты 15 редкоземельных элементов [97].

#### 2.1.5. Синтез ураноборатов

Сведения о сложных оксидно-солевых соединениях урана (VI) с бором (III) и другими элементами появились в научной литературе только в конце 80-х годов прошлого столетия. Методы их синтеза не отличаются большим разнообразием. Впервые уранобораты некоторых элементов в степени окисления +1 и +2 были получены твердофазной реакцией смеси U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксида или карбоната соответствующего металла при 1000 – 1200°С [271, 272, 273, 275, 277]. В соответствие с этими методиками последние два реактива брали в значительном избытке монокристаллов ураноборатов примесей И помимо В виде образовывались Поэтому другие вещества. полученные таким образом соединения не были пригодны для дальнейшего исследования с целью получения надежных результатов. Позже в работах [173, 180] предложены твердофазные методики синтеза ураноборатов щелочных элементов и кальция, учитывающие недостатки ранних способов синтеза и позволяющие получить вещества химической чистоты. Именно эти методики и были использованы для синтеза ураноборатов в данной работе.

Уранобораты щелочных элементов и кальция получали по реакции в твердой фазе:

$$0.5A_{2}^{I}CO_{3}+0.5B_{2}O_{3}+UO_{3} \rightarrow A^{I}UBO_{5(\kappa)}+0.5CO_{2}\uparrow (A^{I}-Li, Na, K);$$
 (2.12)

$$A^{k}(NO_{3})_{k}+0.5kB_{2}O_{3}+kUO_{3}\rightarrow A^{k}(BUO_{5})_{k(\kappa)}+kNO_{2}\uparrow+0.25kO_{2}\uparrow, \qquad (2.13)$$

$$(A^{\kappa} - Rb, Cs, Ca)$$

Для синтеза исходные реактивы UO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и A<sup>I</sup><sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или A<sup>k</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>k</sub> смешивали в соотношениях, приведенных в Таблице 2.1, и растирали в агатовой ступке. Полученную шихту прокаливали при температуре 750 – 1000°C в течение 8 часов. Избыток оксида бора и соли щелочного элемента отмывали кипящей дистиллированной водой, а осадок высушивали на воздухе в течение суток. В результате синтеза были получены соединения состава LiBUO<sub>5</sub>, NaBUO<sub>5</sub>, KBUO<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, RbBUO<sub>5</sub>, CsBUO<sub>5</sub>, Ca(BUO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Таким образом, на первом этапе работы были модернизированы известные и предложены новые методики получения оксидно-солевых соединений состава хA<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·yB<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и с их использованием синтезированы уранофосфаты, ураноарсенаты, уранованадаты, ураносиликаты, ураногерманаты, уранобораты щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов общим числом около 200, которые на следующих этапах использованы для исследования их состава, строения и физико-химических свойств.

# 2.2. Методы исследования состава и строения оксидно-солевых соединений урана (VI)

В этом разделе представлены методы анализа и исследования, позволяющие установить химический состав, фазовую индивидуальность и строение оксидносолевых соединений, образующихся в системе xA<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·yB<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, оценить степень чистоты полученных образцов, определить рентгенографические характеристики и функциональный состав указанных кристаллических соединений, на основании чего можно получить наиболее полную и достоверную информацию о строении уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов, ураноборатов и продуктов их конверсии в водных растворах.

#### 2.2.1. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия

Для изучения элементного состава сложных оксидно-солевых соединений урана выбран метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии, поскольку он позволяет одновременно контролировать содержание элементов матрицы и микропримесей и анализировать твердые образцы без разрушения их структуры с сохранением полного комплекса физико-химических свойств. В принципе этот метод может быть использован для определения более восьмидесяти элементов от бериллия до урана, однако, небольшие значения выхода флуоресценции для легких элементов и слабая проникающая способность их длинноволнового характеристического излучения на фоне урановой основы исследуемых образцов вызывает некоторые сложности при проведении анализа. В процессе разработки методик необходимо иметь в виду возможность наложения аналитических линий различных элементов и возникновение матричных эффектов, обусловленных взаимным воздействием элементов пробы на поглощающую способность друг друга. Влияние всех этих факторов учитывается в методе фундаментальных параметров с поправочными коэффициентами чувствительности, предварительно установленными с использованием стандартных образцов. Поскольку анализируемые вещества и стандартные образцы имеют идентичный качественный и количественный состав, то матричные эффекты учитываются автоматически и не искажают результаты анализа. Этот метод и был выбран нами для установления элементного состава исследуемых соединений [2, 3]. Стандартные образцы готовили смешиванием и перетиранием оксидов соответствующих элементов UO<sub>3</sub>, B<sup>m</sup><sub>2</sub>O<sub>m</sub> и A<sup>k</sup><sub>2</sub>O<sub>k</sub>, входящих в структуру анализируемых соединений. В случае натрия, калия, рубидия, цезия и некоторых других элементов A<sup>k</sup> вместо оксидов использовали их соли, как правило, нитраты. Фосфор вводили в состав стандартных образцов в виде NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Все вещества предварительно прокаливали для удаления влаги при рекомендуемой температуре [68]. Аналитические линии и энергетические каналы определяемых элементов представлены в Таблице 2.2.

Элемент	Аналитическая		Канал, кЭв	Элемент	Аналитическая линия		Канал, кЭв
	Обозна-	Энергия			Обозна-	Энергия	
	чение	, кЭв			чение	кЭв	
U	$L_{\alpha 1}$	13.616	13.38-13-88	Cu	$K_{lpha}$	8.042	7.84-8.24
	$L_{\beta 1}$	17.220	16.98-17.48	Zn	$K_{lpha}$	8.632	8.44-8.84
Р	Kα	2.013	1.81-2.21	Cd	$K_{lpha}$	23.110	22.72-23.52
As	$K_{lpha}$	10.523	10.3-10.8	Pb	$L_{\beta 1}$	12.620	12.38-12.88
	$K_{\beta 1}$	11.797	11.48-11.98	Y	$K_{\alpha}$	14.934	14.7-15.2
V	Kα	4.950	4.74-5.14	La	$L_{\alpha 1}$	4.651	4.46-4.86
Si	$K_{\alpha}$	1.740	1.54-1.94	Ce	$L_{\alpha 1}$	4.840	4.64-5.04
Ge	$K_{\alpha}$	9.876	9.64-10.14	Pr	$L_{\alpha 1}$	5.034	4.84-5.24
Na	$K_{\alpha}$	1.041	0.84-1.24	Nd	$L_{\alpha 1}$	5.231	5.04-5.44
K	$K_{\beta 1}$	3.590	3.39-3.79	Sm	$L_{\alpha 1}$	5.636	5.44-5.84
Rb	$K_{\beta 1}$	14.961	14.72-15.22	Eu	$L_{\alpha 1}$	5.848	5.64-6.04
Cs	$L_{\alpha 1}$	4.287	4.08-4.48	Gd	$L_{\alpha 1}$	6.058	5.86-6.26
Mg	$K_{\alpha}$	1.254	1.05-1.45	Tb	$L_{\alpha 1}$	6.273	6.08-6.48
Ca	$K_{\alpha}$	3.691	3.49-3.89	Dy	$L_{\alpha 1}$	6.495	6.3-6.7
Sr	$K_{\alpha}$	14.142	13.9-14.4	Но	$L_{\alpha 1}$	6.720	6.52-6.92
Ba	$L_{\alpha}$	4.466	4.26-4.66	Er	$L_{\alpha 1}$	6.949	6.74-7.14
Mn	$K_{\alpha}$	5.895	5.70-6.10	Tm	$L_{\alpha 1}$	7.180	6.98-7.38
Со	$K_{\alpha}$	6.925	6.72-7.12	Yb	$L_{\alpha 1}$	7.416	7.22-7.62
Ni	$K_{\alpha}$	7.473	7.28-7.68	Lu	$L_{\alpha 1}$	7.656	7.46-7.86

Таблица 2.2. Условия проведения рентгенофлуоресцентного анализа

Интенсивность флуоресцентного рентгеновского излучения исследуемых урансодержащих соединений и стандартных образцов измеряли с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-900 HL фирмы Shimadzu, оснащенного рентгеновской трубкой с родиевым анодом и полупроводниковым детектором, охлаждаемым за счет эффекта Пельтье. Для проведения анализа напряжение рентгеновской трубки устанавливали 50 кВ при силе тока 100 мкА. В ряде случаев для определения легких элементов напряжение на трубке уменьшали до 20 кВ. Число фотонов характеристического рентгеновского излучения элементов пробы фиксировали в течение 100 или 300 с. Интенсивность

флуоресцентного излучения как функцию массовой доли элемента в соединении измеряли в виде скорости счета в секунду. Результаты анализа пересчитывали на массовые доли оксидов соответствующих элементов с помощью программного обеспечения прибора. При пересчете также учитывали присутствие в соединениях кристаллизационной воды, которую определяли предварительно методом гравиметрии.

#### 2.2.2. Гравиметрия

Практически все оксидно-солевые соединения урана, образующиеся в системе  $xA^kO_{k/2}$ ·у $B^mO_{m/2}$ ·z $UO_3$ ·n $H_2O_3$ , содержат в своем составе кристаллизационную воду, которая выполняет роль компенсатора координационной емкости атомов A<sup>k</sup> и стабилизирует кристаллическую структуру в целом. Содержание воды в кристаллогидратах, выделенных в индивидуальном виде, определяли гравиметрическим методом. Для этого образцы соединений массой 0.2 – 0.4 г нагревали при необходимой температуре от 100 до 500°С в бюксах с крышками в течение двух часов. При извлечении из печи бюксы закрывали, охлаждали в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция и взвешивали на аналитических весах ВЛР-200g-М с погрешностью 0.00003 г. Массу воды определяли по разности образца до и после прокаливания.

### 2.2.3. Рентгенография

Рентгенография представляет собой эффективный метод исследования кристаллических веществ, основанный на принципе дифракции рентгеновского излучения. На практике он обычно реализуется в вариантах рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. В данной работе метод рентгенографии использовали для определения рентгенографических характеристик исследуемых оксидно-солевых соединений, установления фазовой индивидуальности и степени кристалличности полученных образцов, идентификации продуктов конверсии

соединений урана в гетерогенных водно-солевых системах. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu с использованием излучения Cu $K_{\alpha}$  и сцинтилляционного счетчика. Шаг сканирования в интервале значений 20 от 5 до 120° составлял 0.02°. Для минимизации инструментальных систематических погрешностей юстировку прибора проводили с использованием порошкообразного высокочистого кремния с заданным размером частиц.

С целью изучения термической устойчивости оксидно-солевых соединений урана и структурных изменений, происходящих с ними при нагревании, высокотемпературной рентгенографии. Процессы использовали метод дегидратации и термораспада исследуемых соединений урана изучали в интервале температур ОТ 25 1000°C. Исследования проводили до на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu с использованием приставки HA-1001 этой же фирмы.

#### 2.2.4. ИК спектроскопия

Исследование функционального состава оксидно-солевых соединений урана в системах  $xA^kO_{k/2} \cdot yB^mO_{m/2} \cdot zUO_3 \cdot nH_2O$  проводили с помощью метода ИК спектроскопии. ИК спектры исследуемых соединений записывали с помощью спектрофотометра FTIR-8400S фирмы Shimadzu в диапазоне волновых чисел 4000 – 400 см<sup>-1</sup> с разрешением 0.1 – 0.2 см<sup>-1</sup>. Исследуемые образцы готовили в виде таблеток с KBr или тонкодисперсных взвесей в вазелиновом масле в кюветах, изготовленных из селенида цинка.

#### 2.2.5. Термический анализ

Для исследования процессов, происходящих с оксидно-солевыми соединениями урана при нагревании, использовали метод термического анализа. Термогравиметрическую, дифференциально-термическую и дифференциально-

термогравиметрическую кривые записывали с помощью термоанализатора Labsys фирмы Setaram. Режим работы прибора выбирали исходя из содержания решаемой задачи. При изучении процессов дегидратации запись кривых проводили до 500°C со скоростью подъема температуры 10°C в минуту, при исследовании процессов термораспада нагревали до 1600°C с той же скоростью подъема температуры. Эксперименты проводили в алюминиевом, алундовом или платиновом тигле в зависимости от интервала рабочих температур. Для исследования брали навески веществ массой около 100 мг, убыль массы измеряли с точностью до 0.2 мкг. Точность определения температур составляла ± 1°C.

Таким образом, сочетание различных методов исследования и анализа, включающих изучение элементного и функционального состава, рентгенографических характеристик и термической стабильности, позволит получить комплексное представление о составе и строении оксидно-солевых соединений урана, образующихся в системе хA<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·yB<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, и использовать полученную информацию в дальнейшем для установления влияния этих параметров на химическую устойчивость исследуемых соединений урана и возможность их практического использования.

## 2.3. Методы исследования гетерогенных водно-солевых систем оксидносолевых соединений урана (VI)

Основная часть диссертационной работы посвящена исследованию состояния оксидно-солевых соединений урана (VI) в водных растворах. В этой СВЯЗИ В данном разделе представлена общая методология исследования гетерогенных водно-солевых систем труднорастворимых соединений урана (VI), подробно изложены методы анализа насыщенных водных растворов и равновесных твердых фаз. Большое внимание уделено разработке методик определения урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V), кремния (IV), германия (IV), бора (III) и элементов A(k) в водных растворах при совместном

присутствии в широком интервале концентраций. Столь пристальное внимание к этому вопросу обусловлено необходимостью получения точных и правильных данных о растворимости исследуемых соединений урана в водных растворах, поскольку на их основе базируются все вычисляемые впоследствии константы равновесия гетерогенных реакций, значения произведений растворимости, термодинамические функции протекающих процессов и участвующих в них соединений.

#### 2.3.1. Получение гетерогенных водно-солевых систем

Для изучения состояния оксидно-солевых соединений урана (VI) в водных растворах, навеску вещества массой 0.1 – 1.5 г заливали дистиллированной водой или растворами HClO<sub>4</sub> / NaOH с концентрацией от 10<sup>-4</sup> моль/л до 1 моль/л объемом 0.005 – 1.5 л. Эксперименты проводили в герметичных пластиковых емкостях с минимальным свободным объемом для исключения контакта растворов с углекислым газом атмосферы. Содержимое емкостей периодически перемешивали в течение нескольких месяцев и измеряли величину рН для наблюдения за состоянием системы. После достижения постоянного значения рН осадок отделяли от раствора центрифугированием с помощью центрифуги ЦЛН-2 9000 оборотов В минуту. Твердую фазу при скорости промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и исследовали методами рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентной спектрометрии, описанными в предыдущих разделах. Концентрацию урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V), кремния (IV), германия (IV), бора(III) и других структурообразующих элементов определяли подходящими химическими и физико-химическими методами, представленными в нижеследующих разделах. Отсутствие взвешенных и коллоидных частиц контролировали методами тубидиметрии и нефелометрии. Размер частиц твердой фазы гетерогенных систем определяли методом седиментационного анализа.

#### 2.3.2. Потенциометрия

Кислотность среды является одним из важных показателей состояния гетерогенных водно-солевых систем. Значение рН определяет направление и глубину всех протекающих в гетерогенной системе реакций и характеризует ее состояние в целом. По изменению рН водных растворов, контактирующих с твердой фазой, судили и о достижении стабильного состояния или установлении гетерогенной системе. Кислотность равновесия В водных растворов контролировали также и при синтезе оксидно-солевых соединений урана (VI) способами осаждения и ионного обмена, которые подробно описаны в разделах 2.1.1 – 2.1.5. В зависимости от рН изменяется и чувствительность определения элементов в водных растворах фотометрическим методом. Поэтому необходим точный метод контроля рН водных растворов, в качестве которого выступает потенциометрия. Измерение значений рН проводили с помощью лабораторного pH-метра pH410 Аквилон и комбинированного стеклянного электрода марки ЭСК-10601/7, который предварительно калибровали перед каждой серией измерений с помощью стандартных буферных растворов с рН 1.68; 3.56; 4.01; 6.86; 9.18 и 12.45. Точность измеренных значений составляла ±0.01.

#### 2.3.3. Фотометрия

Определение растворимости исследуемых оксидно-солевых соединений урана и изучение концентрационных зависимостей основных структурообразующих элементов от различных параметров водной среды проводили с помощью фотометрии. В рамках этого метода были разработаны новые и адаптированы уже известные методики анализа водных растворов к условиям совместного присутствия элементов и низкой растворимости исследуемых соединений. Эти методики изложены в следующих разделах. Способ и условия определения, а также метрологические характеристики методик представлены в Таблице 2.3. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре UV-1650 рс фирмы Shimadzu с точностью до ±0.001.

#### 2.3.3.1. Методики определения урана (VI) в водных растворах

Уран (VI)структурообразующим является основным элементом оксидно-солевых соединений и определяет рассматриваемых научную и практическую значимость проводимых исследований. В этой связи чрезвычайно важно контролировать его содержание в насыщенных водных растворах исследуемых гетерогенных водно-солевых систем в широком интервале концентраций. На основании анализа литературных источников установлено, что наиболее подходящим реагентом для фотометрического определения урана является краситель арсеназо III [14, 73]. Он образует устойчивые комплексы с ураном, которые характеризуются большим значением молярного коэффициента поглощения и обеспечивают высокую чувствительность и селективность определения.

Анализ водных растворов, концентрация урана (VI) в которых находилась на уровне  $10^{-5} - 10^{-4}$  моль/л, проводили по следующей методике. В мерную колбу емкостью 25 мл помещали аликвоту анализируемого раствора, 5 мл 0.1 моль/л Трилона Б и приливали ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH 3, далее прибавляли 1 мл 0.1 % арсеназо III и раствор в колбе доводили до метки дистиллированной водой. Через 5 – 10 минут измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 640 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора сравнения. Раствор Трилона Б прибавляли для маскирования редкоземельных и некоторых других элементов с целью устранения их мешающего влияния [14, 73].

Уран в растворах с концентрацией на уровне 10<sup>-7</sup> – 10<sup>-6</sup> моль/л определяли с использованием другой методики, в которой его предварительно восстанавливали до степени окисления (IV) [75]. Большое значение константы образования комплекса урана (IV) с арсеназо III обеспечивает возможность про-

Элемент	Реагент	Условия	Метод	C <sub>min</sub> ,
		определения		моль/л
		Уран (VI)	Метод градуировочного	_
		рН 3,	графика	$1 \cdot 10^{-7}$
		$\lambda = 640$ нм	$A=(6.32\pm0.05)\cdot10^{4}\cdot C_{U}$	
		Уран (IV),	Метод градуировочного	
Уран	Арсеназо III	конц. НС1	графика	$2 \cdot 10^{-8}$
		$\lambda = 675$ нм	$A=(4.04\pm0.12)\cdot10^{5}\cdot C_{U}$	
		Предварительное со-	Метод градуировочного	
		осаждение на Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	графика	$3 \cdot 10^{-9}$
		$+ AlPO_4$	$A=(3.81\pm0.14)\cdot10^{6}\cdot C_{U}$	
	Молиблат	0.15 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	Метод градуировочного	_
Фосфор	аммония	$0.008 \text{ M C}_6 \text{H}_8 \text{O}_6,$	графика	3.10-7
	аммония,	$0.001 M_{4}(NH_{4})_{2}MoO_{4}$	$A=(3.73\pm0.04)\cdot10^{4}\cdot C_{P}$	
Minniar	спота С.Н.О.	$4 \cdot 10^{-4}$ M SbCl <sub>3</sub> ,	$\Lambda = (2, 52 \pm 0, 02), 10^4$ C	$3.10^{-7}$
тившвяк		$\lambda = 895 \text{ hm}$	$A = (3.32 \pm 0.03) \cdot 10^{-10} C_{As}$	5 10
	Ксиленоловий	pH 4	Метод градуировочного	7
Ванадий	оранжерни	$\lambda = 485 \text{ hm}$	графика	$4 \cdot 10^{-7}$
	оранжевыи		$A = (6.2 \pm 0.1) \cdot 10^4 \cdot C_V \cdot (0.11 \pm 0.01)$	
		0.15 M HNO <sub>3</sub> ,	Метод градуировочного	-
Кремний	Молибдат	$0.015 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_6,$	графика	3.10-7
	аммония,	0.003 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	$A=(3.73\pm0.04)\cdot10^{4}\cdot C_{Si}$	
	аскорбиновая	$0.015 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4,$	Метод градуировочного	_
Германий	кислота C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	$\lambda = 810 \text{ hm}$	графика	$3 \cdot 10^{-7}$
			$A=(3.21\pm0.04)\cdot10^4\cdot C_{Ge}$	
		Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	Метод градуировочного	_
Бор	Хинализарин	$\lambda = 625$ нм	графика	$4 \cdot 10^{-6}$
			$A=(1.25\pm0.03)\cdot10^{3}C_{B}$	
Барий и		рН 3,	Метод Фиррордта	í.
ларии и Уран	Арсеназо III	pH 10,	$A(3) = 42500 \cdot C_U + 580 \cdot C_{Ba}$	$2 \cdot 10^{-6}$
уран		λ = 645 нм	$A(10) = 19000 \cdot C_U + 28400 \cdot C_{Ba}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Стронций и		pH 3,	Метод Фиррордта	ſ
уран	Арсеназо III	pH 10,	$A(3) = 42500 \cdot C_U + 825 \cdot C_{Sr}$	$2 \cdot 10^{-6}$
ypun		λ = 645 нм	$A(10) = 19000 \cdot C_{\rm U} + 24000 \cdot C_{\rm Sr}$	$4 \cdot 10^{-7}$
			Метод градуировочного	7
Марганец	Сульфарсазен	pH 9.4,	графика	$4 \cdot 10^{-7}$
		$\lambda = 420$ нм	$A = (1.82 \pm 0.03) \cdot 10^4 \cdot C_A$	
		рН 5.5, 0.02 н. I <sub>2</sub> ,	Метод градуировочного	7
Кобальт	Нитрозо-R-соль	$0.08 \% \text{Na}_2 \text{SO}_3,$	графика	4·10 <sup>-7</sup>
		$\lambda = 420 \text{ HM}$	$A=(1.82\pm0.03)\cdot10^{+}\cdot C_{A}$	
		0.25 M KOH,	Метод градуировочного	7
		$1.2 \% Na_2S_2O_8$	графика	$3 \cdot 10^{-7}$
Никель	лиметилглиоксим	$\lambda = 4 / 0$ HM	$A=(3.5\pm0.1)\cdot10^{+1}\cdot C_{Ni}$	
		предварительное кон-	Метод градуировочного	- 10-8
		центрирование на	графика	7·10 °
		Mg(OH) <sub>2</sub>	$A=(2.0\pm0.1)\cdot10^{\circ}\cdot C_{Ni}$	
	диэтилдитиокар-	5 M NaOH,	Метод градуировочного	<b>2</b> 10 <sup>-7</sup>
Медь	бамат	Экстрагент - этилаце-	графика	3.10
		Tat, $\lambda = 430$ HM	$A=(5.0\pm0.1)\cdot10^{+}C_{Cu}$	
	. 1	pH = 9.2,	Метод градуировочного	4 10-7
Цинк	сульфарсазен	$\lambda = 535 \text{ HM}$	$\Gamma$ рафика	4·10
	TC. Y		$A=(1.82\pm0.03)\cdot10^{-1}C_{A}$	
000	Ксиленоловый	pH = 5.5,	метод фотометрического титрова-	4 10-6
P39	оранжевыи,	$\lambda = 3/0$ HM	HИЯ	4.10
1	трилон ь		$U_{Ln} - U_T \wedge V_{3KB} / V_{аликвоты}$	

Таблица 2.3. Метрологические характеристики мето	дик (m =	15, P =	0.95)
--	----------	---------	-------

ведения анализа в сильнокислой среде, что обусловливает высокую селективность, поскольку ни один из элементов, входящих в структуру исследуемых соединений, не взаимодействует с реагентом в этих условиях.

Методика анализа заключалась в следующем. В пробирку помещали до 5 мл анализируемого раствора, 10 мл концентрированной HCl и 4 – 5 гранул Zn. Через 10 минут раствор отделяли от цинка, количественно переносили в колбу объемом 25 мл и приливали 0.5 мл 0.1 % арсеназо III. Раствор в колбе доводили до метки концентрированной HCl и через 5 минут измеряли оптическую плотность при длине волны 675 нм относительно раствора сравнения в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см.

Растворимость оксидно-солевых соединений урана изменяется на несколько порядков в зависимости от природы структурообразующих элементов и свойств водной В среды. некоторых случаях она может достигать значений 10<sup>-8</sup> моль/л. Определение таких концентраций проводили урана после предварительного концентрирования путем соосаждения на фосфате магния и алюминия [75]. С этой целью к 500 мл анализируемого раствора приливали 15 мл 7 моль/л MgCl<sub>2</sub>, 2 мл 0.1 моль/л Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и 2.5 мл концентрированной HCl. Раствор нагревали до 60 – 80°С, нейтрализовали до рН 6 – 7 концентрированным раствором аммиака по индикаторной бумаге и приливали 5 мл 0.1 моль/л Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Через 10 минут осадок отделяли от раствора центрифугированием и растворяли в 10 мл концентрированной соляной кислоты. Дальнейшее определение урана (VI) проводили по предыдущей методике.

Для определения урана в водных растворах по изложенным выше методикам использовали метод градуировочного графика. Исходный раствор урана (VI) с концентрацией 1·10<sup>-2</sup> моль/л готовили растворением 0.5021 г навески UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в 100 мл дистиллированной воды [66]. Затем из этого раствора путем последовательного разбавления получали серию растворов, необходимых для построения градуировочных графиков. Растворы с концентрацией

87

1·10<sup>-5</sup> моль/л и ниже готовили в специально подготовленных мерных колбах и использовали в течение 0.5 часа с момента приготовления.

# 2.3.3.2. Методики определения фосфора (V), мышьяка (V), кремния (IV) и германия (IV) в водных растворах

Для определения малых количеств фосфора (V), мышьяка (V), кремния (IV) и германия (IV) наибольшее распространение нашел «метод молибденовой сини», основанный на поглощении восстановленной формы соответствующих гетерополикислот [81, 82, 86, 134]. По этой причине методики определения перечисленных элементов рассматриваются в одном разделе. При разработке соответствующих методик было исследовано влияние избытка реагента, кислотности среды, природы и концентрации восстановителя на чувствительность изучены спектральные определения, характеристики, температурные И всех кинетические факторы. Ha основании проведенных исследований предложены следующие методики [1, 22].

С целью определения фосфора (V) и мышьяка (V) в насыщенных водных растворах соединений урана на уровне концентраций  $10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л в мерную колбу емкостью 25 мл помещали аликвоту анализируемого раствора, приливали 1 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора хлорида сурьмы (III), приготовленного на 2.5 моль/л растворе серной кислоты, добавляли 0.5 мл 2.5 моль/л раствора серной кислоты и 1.3 мл 0.02 моль/л раствора молибдата аммония, затем приливали 0.5 мл 7 % раствора аскорбиновой кислоты. Через 7 – 10 минут измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 895 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора сравнения. Использование хлорида сурьмы (III) позволило проводить реакцию восстановления гетерополикислот без нагревания и строгой фиксации температуры.

Определение кремния (IV) и германия (IV) в водных растворах на уровне концентраций 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-5</sup> моль/л проводили следующим образом. В полиэтиленовую емкость помещали аликвоту анализируемого раствора,

добавляли 1.3 мл 1.5 моль/л HNO<sub>3</sub>, 2 мл 0.02 н. раствора молибдата аммония и объем раствора доводили до 10 мл дистиллированной водой, оставляли на 5 минут до полного развития окраски желтой формы гетерополикислоты. Затем прибавляли 2 мл 0.1 н. раствора щавелевой кислоты, 0.5 мл 7 % раствора аскорбиновой кислоты и 0.7 мл концентрированной HNO<sub>3</sub>. Через 7 – 10 минут измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 810 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора сравнения.

Определение фосфора (V), мышьяка (V), кремния (V) и германия (V) проводили с использованием метода градуировочного графика. Исходные растворы фосфора (V) и мышьяка (V) с концентрацией 1.10<sup>-2</sup> моль/л готовили растворением навески 0.3000 г NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> или 0.4100 г NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> в 250 мл дистиллированной воды. Стандартизацию раствора мышьяка (V) проводили потенциометрическим титрованием раствором тиосульфата натрия, концентрацию которого предварительно устанавливали бихроматометрически [44, 57, 66]. Стандартные растворы кремния (IV) и германия (IV) с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили сплавлением прокаленного порошка  $0.6009 \ r \ SiO_2$ или 1.0459 г GeO<sub>2</sub> с 5 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в платиновом тигле с последующим охлаждением и растворением в 1 литре 0.1 моль/л NaOH для кремния или дистиллированной воды для германия [66].

#### 2.3.3.3. Методика определения ванадия (V) в водных растворах

Наиболее чувствительным реагентом для определения ванадия (V) фотометрическим методом является ксиленоловый оранжевый [80]. Он позволяет определять ванадий (V) при концентрациях  $10^{-6} - 10^{-4}$  моль/л. Сущность модифицированной нами методики заключается в следующем [22, 33, 89]. В мерную колбу емкостью 50 мл помещали анализируемый раствор и с помощью растворов NaOH или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> устанавливали pH ~ 4 по индикаторной бумаге. Приливали 5 мл ацетатного буферного раствора с pH 4, затем 1 мл 0.06 % ксиленолового оранжевого и раствор в колбе доводили до метки дистиллированной водой. Через 10 минут измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 585 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора сравнения.

Определение ванадия проводили методом градуировочного графика. Стандартный раствор ванадия (V) с концентрацией 1·10<sup>-2</sup> моль/л и объёмом 1 литр готовили растворением 1.17 г NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> в 3 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [66].

#### 2.3.3.4. Методика определения бора (III) в водных растворах

Бор определяли по реакции с сернокислым раствором хинализарина [85]. Для этого аликвотную часть раствора объемом 1 мл помещали в пробирку и приливали 9 мл 0.005% раствора хинализарина, приготовленного на концентрированной серной кислоте. Содержимое колбы выдерживали в течение 10 минут и затем измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 625 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1см относительно раствора сравнения. Для определения содержания бора использовали градуировочный график, построенный по стандартным растворам буры, с концентрацией бора (III) в них, равной 0.5·10<sup>-3</sup>, 1·10<sup>-3</sup>, 1.5·10<sup>-3</sup>, 2·10<sup>-3</sup> моль/л.

#### 2.3.3.5. Методика определения щелочных элементов в водных растворах

Различные фотометрические методы определения щелочных элементов требуют предварительного осаждения в виде труднорастворимой соли и с их помощью невозможно определить малые количества элементов. Поэтому концентрацию щелочных металлов в водных растворах оценивали косвенно по массе сухого остатка, полученного после выпаривания растворов. Для этого определенный объем анализируемого раствора испаряли в сушильном шкафу при температуре 100°C, затем полученный сухой остаток прокаливали до постоянной массы при температуре 250°C. Во избежание выщелачивания из стекла испарение проводили в кварцевой посуде. Молярную концентрацию растворенного вещества рассчитывали по разности масс чашки с осадком и без него, отнесенной к молярной массе компонента осадка и объему раствора.

#### 2.3.3.6. Методика определения щелочноземельных элементов в водных растворах

Для фотометрического определения щелочноземельных элементов была разработана методика, основанная на реакции с арсеназо III [99]. Поскольку уран (VI) также реагирует с этим красителем, то в основу методики положен метод Фирордта, который позволяет проводить одновременное определение щелочноземельных элементов и урана, основываясь на различии оптимальных условий образования комплексов и свойстве аддитивности оптической плотности. Методика была использована для определения Sr, Ba и U в насыщенных водных растворах исследуемых соединений на уровне 10<sup>-5</sup> – 10<sup>-4</sup> моль/л. Для проведения анализа готовили два окрашенных раствора. В первом случае аликвоту анализируемого раствора помещали в мерную колбу емкостью 25 мл, приливали 5 мл буферного раствора с pH 3 и 1 мл 0.1 % арсеназо III, затем раствор в колбе доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Второй раствор готовили аналогичным образом, с тем лишь отличием, что использовали буферный раствор с рН 10. Оптическую плотность обоих растворов измеряли в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 640 нм относительно раствора сравнения. Концентрации определяемых элементов рассчитывали, решая систему двух уравнений, представленных в Таблице 2.3. Для устранения мешающего влияния фосфора (V), мышьяка (V) и ванадия (V) их предварительно удаляли их из раствора сорбцией на анионообменной смоле в Cl<sup>-</sup> форме.

### 2.3.3.7. Методики определения d-переходных элементов в водных растворах

Универсального реагента, позволяющего определять все d-переходные элементы с одинаковой чувствительностью, не существует. По этой причине для

контроля за содержанием марганца, кобальта, никеля, меди, цинка в водных растворах были выбраны наиболее подходящие с точки зрения пределов обнаружения и селективности реагенты. Методики определения 3d-переходных элементов основаны на прямо пропорциональной зависимости между оптической плотностью раствора и содержанием элемента в нем.

Для определения марганца и цинка в мерную колбу объемом 25 мл помещали 3 мл 0.05 %-го раствора сульфарсазена, аликвоту анализируемого раствора и 5 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора рН 9.4, после чего доводили объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при длине волны 420 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора сравнения [25, 65].

Для определения кобальта в колбу объемом 25 мл помещали аликвоту анализируемого раствора, 5 мл ацетатного буферного раствора с pH 5.5 и 0.5 мл 0.2 % раствора нитрозо-R-соли [110]. Полученный раствор выдерживали в течение 5 минут, приливали 0.5 мл 0.1 н. раствора I<sub>2</sub> и через 5 минут 5 – 6 капель 10 % раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Содержимое колбы доводили до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при длине волны 420 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора сравнения.

Определение никеля проводили следующим образом. В мерную колбу емкостью 50 мл помещали анализируемый раствор, приливали 2.5 мл 2 моль/л КОН, 5 мл 6 % раствора персульфата аммония, 10 мл 1.5 % раствора диметилглиоксима, приготовленного в 5 % КОН, и объем раствора доводили до метки дистиллированной водой [106]. Измерение оптической плотности проводили не ранее, чем через 10 минут после сливания реагентов при длине волны 470 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Эта методика позволяет определять никель при концентрации  $10^{-4}$  моль/л и выше. Для определения меньших концентраций ~  $10^{-5}$  моль/л проводили предварительное концентрирование никеля соосаждением на Mg(OH)<sub>2</sub>. Для этого к 100 мл анализируемого раствора приливали 2 мл 0.5 моль/л MgCl<sub>2</sub> и 5 мл 5 моль/л NaOH. Через пять минут осадок отделяли центрифугированием. Затем никель извлекали непосредственно из осадка в водную фазу в виде диметилглиоксимата никеля (IV). С этой целью к осадку приливали 5 мл 6 %  $(NH_4)_2S_2O_8$  и 10 мл 1.5 % раствора диметилглиоксима. Полученный раствор с осадком количественно переносили в колбу объемом 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Через 10 минут раствор отделяли от осадка центрифугированием и фотометрировали при длине волны 470 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно дистиллированной воды.

В основе фотометрического определения меди лежит реакция образования диэтилдитиокарбамата меди в щелочной среде [107]. Это комплексное соединение меди плохо растворимо в воде и прямое фотометрическое определение меди по его поглощению в водных растворах невозможно. Поэтому образовавшийся комплекс экстрагировали этилацетатом. Методика определения заключалась в следующем. К 50 мл анализируемого раствора приливали 5 мл 5 моль/л раствора NaOH и 10 мл 0.04 % раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Образовавшийся комплекс пятикратно экстрагировали этилацетатом (по 5 мл). Оптическую плотность органической фазы измеряли при длине волны 430 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительного чистого растворителя.

Стандартные растворы марганца, кобальта, никеля, меди и цинка с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л готовили растворением навески соли соответствующего металла в  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [66].

#### 2.3.3.8. Методика определения редкоземельных элементов в водных растворах

Определение малых количеств лантаноидов и иттрия в водных растворах проводили методом фотометрического титрования по предложенной нами методике [98]. В качестве титранта использовали раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с концентрацией 1·10<sup>-3</sup> моль/л, а в качестве индикатора применяли краситель трифенилметанового ряда ксиленоловый оранжевый. Анализ водных растворов проводили следующим образом. В мерную

колбу емкостью 25 мл помещали аликвоту анализируемого раствора с концентрацией определяемого элемента ~ 10<sup>-4</sup> М, добавляли 5 мл аммиачноацетатного буферного раствора с pH 5.5. Затем приливали 1 мл 1·10<sup>-3</sup> М раствора ксиленолового оранжевого. Объем раствора в колбе доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали и количественно переносили содержимое колбы в кювету для титрования с толщиной поглощающего слоя 5 см. Титрант добавляли с помощью микробюретки порциями по 0.1 мл и измеряли оптическую плотность раствора при длине волны, соответствующей максимуму поглощения комплекса лантаноида с ксиленоловым оранжевым (571 нм для La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; 569 нм для Gd, Tb; 568 нм для Dy, Ho, Er, Tm, Yb. Lu) относительно воздуха. Точку эквивалентности определяли графически, экстраполируя прямолинейные участки кривой титрования ДО взаимного пересечения. Расчет концентрации лантаноидов проводили ПО формуле, приведенной в Таблице 2.3.

Таким образом, предложенные в данной работе и представленные в этом разделе методики анализа водных растворов сложных оксидно-солевых соединений урана позволят контролировать содержание всех элементов, образующих их структуру, в водных растворах и получить достоверные данные о растворимости уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов и ураноборатов различных элементов в широком интервале изменения свойств водной среды.

#### 2.3.4. Турбидиметрия и нефелометрия

Методы турбидиметрии и нефелометрии использовали для проверки образования коллоидных частиц в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах, а также для оценки полноты отделения насыщенных водных растворов и твердых фаз. В основе метода нефелометрии лежит принцип рассеяния света коллоидными растворами, размер частиц в которых соизмерим с длиной волны электромагнитного излучения видимой части спектра. Действие нефелометра основано на сравнении интенсивности света, рассеянного исследуемой средой, с интенсивностью света, рассеянного другой средой, являющейся стандартной. В качестве стандартной среды в данной работе использовали дистиллированную воду. Интенсивность рассеянного излучения измеряли с помощью нефелометра НФМ. Метод турбидиметрии основан на поглощении излучения коллоидными и взвешенными частицами и в его основе лежит закон Бугера-Ламберта-Бера. Отличие от метода фотометрии состоит лишь в том, что измеряемая при этом величина называется мутностью раствора и имеет максимальное значение при длине волны около 470 нм. Мутность насыщенных водных растворов измеряли с помощью спектрофотометра UV-1650 рс фирмы Shimadzu и кварцевых кювет с толщиной поглощающего слоя 1 см.

#### 2.3.5. Седиментационный анализ

Седиментационный анализ применяли для определения размеров частиц твердой фазы в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах. Кривые распределения в координатах «вес седиментационного осадка – время оседания частиц» получали с использованием стандартной установки, состоящей из цилиндра, заполненного дистиллированной водой, и металлического диска, соединенного с торсионными весами. Для проведения анализа взвешивали навеску массой 100 мг, измерение массы осевшего на диск осадка проводили в течение 30 минут. Экспериментальные результаты обрабатывали с использованием методики, изложенной в [138]. Результаты анализа получали в виде интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

#### 2.4. Используемые реактивы

При выполнении работы использовали стандартные реактивы квалификации ХЧ, ЧДА и ОСЧ. Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе целям. Все растворы готовили на дистиллированной воде, из которой предварительно удаляли оксид углерода (IV) по методике, изложенной в [44, 57]. Удельная электропроводность дистиллированной воды находилась в интервале 0.400 – 0.470 мСм/м. Синтез оксидносолевых соединений урана и их исследование в щелочных средах проводили с помощью растворов щелочей, не содержащих карбонатов. Для этого растворы A<sup>1</sup>OH (A<sup>1</sup> – Li, Na, K) готовили по методике, приведенной в [44, 57]. Растворы RbOH и CsOH получали методом ионного обмена на сильноосновном анионите AB-17 в OH<sup>-</sup>-форме с использованием герметичной установки, исключавшей контакт щелочных растворов с углекислым газом атмосферы. Полученные растворы щелочей стандартизировали титрованием фиксанальными растворами кислот.

# 2.5. Моделирование гетерогенных равновесий в водно-солевых системах соединений урана (VI)

Моделирование состояния гетерогенных равновесий в водно-солевых системах позволяет получить наиболее полную информацию о формах существования урана (VI) и других структурообразующих элементов в твердых фазах и насыщенных водных растворах путем построения диаграмм состояния и кривых растворимости. Для моделирования было предложено физико-химическое описание гетерогенных систем, которое учитывает наряду с реакцией растворения весь комплекс гомогенных равновесий с участием различных ионно-молекулярных форм урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V), кремния (IV), германия (IV), бора (III), щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов. В основу описания положен аппарат равновесной термодинамики, который дает возможность рассчитать константы равновесия гетерогенных реакций по экспериментальным данным о растворимости соединений и использовать их для качественного и количественного анализа состояния гетерогенных систем и термодинамической оценки химической устойчивости соединений урана.

## 2.5.1. Расчет констант равновесия гетерогенных реакций растворения соединений урана (VI)

Переход труднорастворимых соединений урана (VI) в водный раствор может быть представлен в виде различных химических реакций. Уравнения этих реакций во многом определяются химическими свойствами структурообразующих элементов, разнообразием форм их существования в водных растворах и кислотностью среды. В зависимости от элементного состава исследуемых соединений процесс растворения наиболее целесообразно отобразить в виде следующих универсальных уравнений:

$$A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} \leftrightarrow A^{k+} + kUO_{2}^{2+} + kB^{V}O_{4}^{3-} + nH_{2}O;$$
(2.14)  

$$B^{V} - P, As, V;$$
(2.14)  

$$A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + kH^{+} \leftrightarrow A^{k+} + kUO_{2}^{2+} + kH_{2}B^{IV}O_{4}^{2-} + nH_{2}O;$$
(2.15)  

$$B^{IV} - Si, Ge;$$
(2.15)  

$$A^{k}(B^{III}UO_{5})_{k(\kappa)} + 3kH^{+} \leftrightarrow A^{k+} + kUO_{2}^{2+} + kH_{3}B^{III}O_{3}^{0};$$
(2.16)  

$$B^{III} - B.$$

В соответствии с законом действующих масс и с учетом постоянства активности соединений в твердой фазе и молекул воды константы равновесия этих реакций определяются соотношениями вида:

$$K_{S}(A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O) = a(A^{k+}) \cdot a(UO_{2}^{2+})^{k} \cdot a(B^{V}O_{4}^{3-})^{k}; \qquad (2.17)$$

$$K_{S}(A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O) = \frac{a(A^{k+}) \cdot a(UO_{2}^{2+})^{k} \cdot a(H_{2}B^{IV}O_{4}^{2-})^{k}}{a(H^{+})^{k}}.$$
 (2.18)

$$K_{S}(A^{k}(B^{III}UO_{5})_{k}) = \frac{a(A^{k+}) \cdot a(UO_{2}^{2+})^{k} \cdot a(H_{3}B^{III}O_{3}^{0})^{k}}{a(H^{+})^{3k}}.$$
(2.19)

При расчете активностей ионов, фигурирующих в уравнениях (2.17 – 2.19), учитывали, что уран (VI), элементы B(m) и A(k) в водных растворах существуют в виде различных ионно-молекулярных форм, представленных в Таблице 2.4. По Таблица 2.4. Константы равновесия реакций урана (VI), B(m) и A(k) в водных растворах

	Констан	та равнове-			Констант	га равнове-				
Уравнение реакции		сия	ссылка	Уравнение реакции	C	ия	ссылка			
	обозна-	значение			обозна-	значение				
	чение				чение					
Гомогенные равновесия										
Общее уравнение реакции $iUO_2^{2+} + jH_2O \leftrightarrow (UO_2)_i (OH)_j^{(2i-j)} + jH^+$ Константа равновесия $K_{Uij}$										
$UO_2^{2+} + H_2O \leftrightarrow UO_2OH^+ + H^+$	K <sub>U11</sub>	$5.62 \cdot 10^{-6}$		$2\mathrm{UO_2}^{2^+} + 2\mathrm{H_2O} \leftrightarrow (\mathrm{UO_2})_2(\mathrm{OH})_2^{2^+} + 2\mathrm{H^+}$	K <sub>U22</sub>	$2.40 \cdot 10^{-6}$				
$UO_2^{2^+} + 2H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_2^0 + 2H^+$	K <sub>U12</sub>	$7.08 \cdot 10^{-13}$		$3UO_2^{2^+} + 5H_2O \leftrightarrow (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+$	K <sub>U35</sub>	$2.82 \cdot 10^{-16}$				
$UO_2^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_3^- + 3H^+$	K <sub>U13</sub>	$5.62 \cdot 10^{-21}$	[286,	$3\mathrm{UO_2}^{2^+} + 7\mathrm{H_2O} \leftrightarrow (\mathrm{UO_2})_3(\mathrm{OH})_7^- + 7\mathrm{H}^+$	K <sub>U37</sub>	$6.31 \cdot 10^{-33}$	[286,			
$UO_2^{2^+} + 4H_2O \leftrightarrow UO_2(OH)_4^{2^-} + 4H^+$	$K_{U14}$	$3.98 \cdot 10^{-33}$	288]	$4\mathrm{UO_2}^{2^+} + 7\mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow (\mathrm{UO_2})_4(\mathrm{OH})_7^+ + 7\mathrm{H}^+$	K <sub>U47</sub>	$1.26 \cdot 10^{-22}$	288]			
$2\mathrm{UO_2}^{2^+} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow (\mathrm{UO}_2)_2\mathrm{OH}^{3^+} + \mathrm{H}^+$	K <sub>U21</sub>	$2.00 \cdot 10^{-3}$								
Общее уравнение реакции $UO_2^{2^+} + jH_{(8-m)}B^mO_4^0 \leftrightarrow UO_2(H_hB^mO_4)_j^{[(m+h-8)j+2]} + j(8-m-h)H^+$ Константа равновесия $K_{UBhj}$										
$UO_2^{2+} + H_3PO_4^{0} \leftrightarrow UO_2HPO_4^{0} + 2H^+$	K <sub>UP11</sub>	$7.77 \cdot 10^{-3}$		$UO_2^{2+} + H_3AsO_4^{0} \leftrightarrow UO_2HAsO_4^{0} + 2H^+$	K <sub>UAs11</sub>	$1.45 \cdot 10^{-2}$				
$UO_2^{2+} + H_3PO_4^{0} \leftrightarrow UO_2H_2PO_4^{+} + H^{+}$	K <sub>UP21</sub>	$13.19 \cdot 10^{0}$	[236]	$UO_2^{2+} + H_3AsO_4^{0} \leftrightarrow UO_2H_2AsO_4^{+} + H^{+}$	K <sub>UAs21</sub>	$22.90 \cdot 10^{0}$	[371]			
$UO_2^{2+} + 2H_3PO_4^{0} \leftrightarrow UO_2(H_2PO_4)_2^{0} + 2H^+$	K <sub>UP22</sub>	$4.37 \cdot 10^{0}$		$UO_2^{2+} + 2H_3AsO_4^{0} \leftrightarrow UO_2(H_2AsO_4)_2^{0} + 2H^+$	K <sub>UAs22</sub>	$2.14 \cdot 10^{0}$				
$UO_2^{2+} + H_4SiO_{4(aq)} \leftrightarrow UO_2H_3SiO_4^{+} + H^{+}$					K <sub>USi31</sub>	$1.05 \cdot 10^{-2}$	[344]			
Общее уравнение реакции $H_3 B^V C$	$\theta_4^0 \leftrightarrow hH^+$	$+H_{(3-h)}B^{V}C$	О <sub>4</sub> <sup>h-</sup> Ко	нстанта равновесия K <sub>Bh</sub>						
$H_3PO_4^0 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^+$	K <sub>B1</sub>	$7.24 \cdot 10^{-3}$		$H_3AsO_4^0 \leftrightarrow H^+ + H_2AsO_4^+$	K <sub>B1</sub>	$5.75 \cdot 10^{-3}$				
$H_3PO_4^0 \leftrightarrow 2H^+ + HPO_4^{2-}$	K <sub>B2</sub>	$4.47 \cdot 10^{-10}$	[236]	$H_3AsO_4^0 \leftrightarrow 2H^+ + HAsO_4^{2-}$	K <sub>B2</sub>	$1.00 \cdot 10^{-9}$	[371]			
$H_3PO_4^0 \leftrightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$	K <sub>B3</sub>	$2.00 \cdot 10^{-22}$		$H_3AsO_4^0 \leftrightarrow 3H^+ + AsO_4^{3-}$	K <sub>B3</sub>	$2.51 \cdot 10^{-21}$				
Общее уравнение реакции $jVO_2^+ + [\ell - 2j]H_2O \leftrightarrow H_hV_jO_\ell^{[h+5j-2\ell]} + [2\ell - 4j - h]H^+$ Константа равновесия $K_{Vjh\ell}$										
$VO_2^++2H_2O \leftrightarrow H_3VO_4^0+H^+$	K <sub>V134</sub>	$2.04 \cdot 10^{-3}$		$2\text{VO}_2^++3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HV}_2\text{O}_7^{-3-}+5\text{H}^+$	K <sub>V217</sub>	$1.24 \cdot 10^{-21}$				
$VO_2^++2H_2O \leftrightarrow H_2VO_4^-+2H^+$	K <sub>V124</sub>	$1.61 \cdot 10^{-7}$	<b>F</b> 4 6 F	$2\text{VO}_2^++3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-}+6\text{H}^+$	K <sub>V207</sub>	$6.48 \cdot 10^{-33}$				
$VO_2^++2H_2O \leftrightarrow HVO_4^{2-}+3H^+$	K <sub>V124</sub>	$2.79 \cdot 10^{-16}$	[132,	$4\mathrm{VO_2}^+ + 4\mathrm{H_2O} \leftrightarrow \mathrm{V_4O_{12}}^+ + 8\mathrm{H}^+$	K <sub>V4012</sub>	$2.85 \cdot 10^{-20}$	[132,			
$VO_2^++2H_2O \leftrightarrow VO_4^{3-}+4H^+$	K <sub>V104</sub>	$1.54 \cdot 10^{-30}$	312]	$10\mathrm{VO_2}^+ + 8\mathrm{H_2O} \leftrightarrow \mathrm{H_2V_{10}O_{28}}^{4} + 14\mathrm{H}^+$	K <sub>V10228</sub>	$1.47 \cdot 10^{-10}$	312]			
$2\text{VO}_2^++3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{-2-}+4\text{H}^+$	K <sub>V227</sub>	$4.97 \cdot 10^{-12}$		$10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 15\text{H}^+$	K <sub>V10128</sub>	$9.18 \cdot 10^{-15}$				

Общее уравнение реакции јВ <sup>IV</sup> (О	$(\mathrm{H})_4^0 \leftrightarrow [\mathrm{B}]$	$_{j}^{IV}O_{\ell}(OH)_{q}]^{(r)}$	$4k-2\ell-q)$	$+(2\ell + q + 4j)H^{+} + (4j - \ell - q)H_{2}O$ Kohctar	нта равнов	есия К <sub>Вjlq</sub>		
$Si(OH)_{4(aq)} \leftrightarrow SiO(OH)_{3} + H^{+}$	K <sub>B113</sub>	$1.55 \cdot 10^{-10}$		$3Si(OH)_{4(aq)} \leftrightarrow Si_3O_5(OH)_5^{3-} + 3H^+ + 2H_2O$	K <sub>B355</sub>	$3.15 \cdot 10^{-28}$		
$Si(OH)_{4(aq)} \leftrightarrow SiO_2(OH)_2^{2^+} + 2H^+$	K <sub>B122</sub>	$7.22 \cdot 10^{-24}$		$4Si(OH)_{4(aq)} \leftrightarrow Si_4O_8(OH)_4^{4-} + 4H^+ + 4H_2O$	K <sub>B484</sub>	$4.99 \cdot 10^{-37}$		
$2Si(OH)_{4(aq)} \leftrightarrow Si_2O_3(OH)_4^{2-} + 2H^+ + H_2O$	K <sub>B234</sub>	9.98·10 <sup>-20</sup>	[288]	$4Si(OH)_{4(aq)} \leftrightarrow Si_4O_7(OH)_5^{3-} + 3H^+ + 4H_2O$	K <sub>B475</sub>	$3.15 \cdot 10^{-26}$	[288]	
$2Si(OH)_{4(aq)} \leftrightarrow Si_2O_2(OH)_5 + H^+ + H_2O$	K <sub>B225</sub>	7.94·10 <sup>-9</sup>		$Ge(OH)_4 \leftrightarrow GeO(OH)_3^- + H^+$	K <sub>B113</sub>	$4.79 \cdot 10^{-10}$	[361]	
$3Si(OH)_{4(aq)} \leftrightarrow Si_3O_6(OH)_3^{3-} + 3H^+ + 3H_2O$	K <sub>B363</sub>	$2.50 \cdot 10^{-29}$		$\text{GeO(OH)}_3 \xrightarrow{2^-} \text{H}^+$	K <sub>B122</sub>	$1.91 \cdot 10^{-13}$		
Общее уравнение реакции $B^{III}(O)$	$(H)_{3}^{0} + OH$	$I^- \leftrightarrow B^{III}(O)$	$(H)_4^0$ K	онстанта равновесия К <sub>В</sub>				
$B(OH)_3^0 + OH \leftrightarrow B(OH)_4$	K <sub>B</sub>	$6.06 \cdot 10^4$	[132]					
Общее уравнение реакции іА <sup>k+</sup> +	jH <sub>2</sub> O↔A	$A_i^k(OH)_j^{(ki-j)}$	$+ jH^+$	Константа равновесия К <sub>Акіј</sub>				
$Li^+ + H_2O \leftrightarrow LiOH + H^+$	K <sub>A111</sub>	8.61·10 <sup>-15</sup>		$Rb^+ + H_2O \leftrightarrow RbOH + H^+$	K <sub>A111</sub>	$1.04 \cdot 10^{-14}$		
$Na^{+} + H_2O \leftrightarrow NaOH + H^{+}$	K <sub>A111</sub>	$2.09 \cdot 10^{-15}$	[132,	$Cs^+ + H_2O \leftrightarrow CsOH + H^+$	K <sub>A111</sub>	$1.04 \cdot 10^{-14}$	[132,	
$K^+ + H_2O \leftrightarrow KOH + H^+$	K <sub>A111</sub>	$1.04 \cdot 10^{-14}$	286]	$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H^+$	K <sub>A111</sub>	$9.43 \cdot 10^{-10}$	286]	
Общее уравнение реакции $iA^{k+} + jH_2O \leftrightarrow A_i^k (OH)_j^{(ki-j)} + jH^+$ Константа равновесия $K_{Akij}$								
$Mg^{2+}+H_2O \leftrightarrow MgOH^++H^+$	K <sub>A211</sub>	$1.57 \cdot 10^{-12}$		$Ca^{2+}+2H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2^0+2H^+$	K <sub>A212</sub>	9.82·10 <sup>-29</sup>		
$Mg^{2+}+2H_2O\leftrightarrow Mg(OH)_2^0+2H^+$	K <sub>A211</sub>	$9.82 \cdot 10^{-29}$		$Sr^{2+}+H_2O \leftrightarrow SrOH^++H^+$	K <sub>A211</sub>	$1.68 \cdot 10^{-14}$		
$2Mg^{2+}+H_2O\leftrightarrow Mg_2OH^{3+}+H^+$	K <sub>A221</sub>	$4.81 \cdot 10^{-13}$	[132,	$\mathrm{Sr}^{2+}+2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\leftrightarrow\mathrm{Sr}(\mathrm{OH})_{2}^{0}+2\mathrm{H}^{+}$	K <sub>A212</sub>	9.82·10 <sup>-29</sup>	[132,	
$4Mg^{2+}+4H_2O \leftrightarrow Mg_4(OH)_4^{4+}+H^+$	K <sub>A244</sub>	$1.63 \cdot 10^{-39}$	286]	$Ba^{2+}+H_2O \leftrightarrow BaOH^++H^+$	K <sub>A211</sub>	$1.58 \cdot 10^{-12}$	286]	
$Ca^{2+} + H_2O \leftrightarrow CaOH^+ + H^+$	K <sub>A211</sub>	$1.71 \cdot 10^{-13}$		$Ba^{2+}+2H_2O \leftrightarrow Ba(OH)_2^0+2H^+$	K <sub>A212</sub>	$9.82 \cdot 10^{-29}$		
Общее уравнение реакции $iA^{k+} + jH_2O \leftrightarrow A_i^k (OH)_j^{(ki-j)} + jH^+$ Константа равновесия $K_{Akij}$								
$Mn^{2+}+H_2O \leftrightarrow MnOH^++H^+$	K <sub>A211</sub>	1.80.10-11		$Ni^{2+}+2H_2O \leftrightarrow Ni(OH)_2^0+2H^+$	K <sub>A212</sub>	$1.07 \cdot 10^{-28}$		
$Mn^{2+}+2H_2O \leftrightarrow Mn(OH)_2^0+2H^+$	K <sub>A212</sub>	$1.07 \cdot 10^{-28}$		$Cu^{2+}+H_2O\leftrightarrow CuOH^++H^+$	K <sub>A211</sub>	$4.77 \cdot 10^{-8}$		
$Mn^{2+}+3H_2O \leftrightarrow Mn(OH)_3^{-}+3H^{+}$	K <sub>A213</sub>	$7.12 \cdot 10^{-35}$	54.2.0	$Cu^{2+}+2H_2O\leftrightarrow Cu(OH)_2^0+2H^+$	K <sub>A212</sub>	$1.07 \cdot 10^{-28}$	54.0.0	
$Mn^{2+}+4H_2O \leftrightarrow Mn(OH)_4^{2-}+4H^+$	K <sub>A214</sub>	9.95·10 <sup>-51</sup>	[132, 280]	$Zn^{2+}+H_2O \leftrightarrow ZnOH^++H^+$	K <sub>A211</sub>	$1.14 \cdot 10^{-9}$	[132, 286]	
$Co^{2+}+H_2O\leftrightarrow CoOH^++H^+$	K <sub>A211</sub>	$6.54 \cdot 10^{-12}$	280]	$Zn^{2+}+2H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_2^0+2H^+$	K <sub>A212</sub>	$1.07 \cdot 10^{-28}$	280]	
$\text{Co}^{2+}+2\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{Co}(\text{OH})_2^{0}+2\text{H}^+$	K <sub>A212</sub>	$1.07 \cdot 10^{-28}$		$Zn^{2+}+3H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_3^{-}+3H^{+}$	K <sub>A213</sub>	$4.38 \cdot 10^{-29}$	1	
$Ni^{2+} + H_2 O \leftrightarrow NiOH^+ + H^+$	KA211	$1.77 \cdot 10^{-11}$		$Zn^{2+} + 4H_2 O \leftrightarrow Zn(OH)_4^2 + 4H^+$	K 1214	$6.98 \cdot 10^{-42}$		

Гетерогенные равновесия								
$Mn(OH)_{2(r)} \leftrightarrow Mn^{2+} + 2OH^{-}$	$1.44 \cdot 10^{-13}$		$Tb(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Tb^{3+} + 3OH^{-}$	4.30.10 <sup>-27</sup>				
$Co(OH)_{2(T)} \leftrightarrow Co^{2^+} + 2OH^-$	$1.49 \cdot 10^{-15}$		$Dy(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Dy^{3+} + 3OH^{-}$	$1.11 \cdot 10^{-26}$				
$Ni(OH)_{2(T)} \leftrightarrow Ni^{2+} + 2OH$	5.86·10 <sup>-18</sup>		$Ho(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Ho^{3+} + 3OH^{-}$	2.38.10-27				
$Cu(OH)_{2(T)} \leftrightarrow Cu^{2+} + 2OH^{-}$	$4.39 \cdot 10^{-20}$		$Er(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Er^{3+} + 3OH^{-}$	2.39.10 <sup>-27</sup>	[132, 286]			
$Zn(OH)_{2(T)} \leftrightarrow Zn^{2+} + 2OH^{-}$	$2.67 \cdot 10^{-16}$		$Tm(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Tm^{3+} + 3OH^{-}$	2.39.10 <sup>-27</sup>				
$La(OH)_{3(T)} \leftrightarrow La^{3+} + 3OH^{-}$	$1.40 \cdot 10^{-23}$	[132	$Yb(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Yb^{3+} + 3OH^{-}$	$1.92 \cdot 10^{-27}$				
$Ce(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Ce^{3+} + 3OH^{-}$	$4.00 \cdot 10^{-25}$	286]	$Lu(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Lu^{3+} + 3OH^{-}$	9.69·10 <sup>-28</sup>				
$Pr(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Pr^{3+} + 3OH^{-}$	$2.93 \cdot 10^{-24}$	200]	$Y(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Y^{3+} + 3OH^{-}$	$3.05 \cdot 10^{-25}$				
$Nd(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Nd^{3+} + 3OH^{-}$	$1.81 \cdot 10^{-19}$		$V_2O_5 \cdot H_2O_{(T)} + 2H^+ \leftrightarrow 2VO_2^+ + 2H_2O$	$1.60 \cdot 10^{-2}$				
$Sm(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Sm^{3+} + 3OH^{-}$	7.46.10 <sup>-25</sup>		$GeO_{2(\kappa)} + 2H_2O \leftrightarrow Ge(OH)_4^0$	$4.51 \cdot 10^{-2}$	[361]			
$Eu(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Eu^{3+} + 3OH^{-}$	$2.60 \cdot 10^{-27}$		$SiO_{2(aM)} + 2H_2O \leftrightarrow Si (OH)_4^0$	$1.95 \cdot 10^{-3}$	[331]			
$Gd(OH)_{3(T)} \leftrightarrow Gd^{3+} + 3OH^{-}$	1.19.10 <sup>-27</sup>							

Общее уравнение реакции $iA^{k+} + jH_2O \leftrightarrow A_i^k(OH)_j^{(ki-j)} + jH^+$ Константа равновесия $K_{Akij}$								
$La^{3+} + H_2O \leftrightarrow LaOH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$2.53 \cdot 10^{-10}$		$Tb^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Tb(OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		
$La^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow La(OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$Dy^{3+} + H_2O \leftrightarrow Dy OH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$2.09 \cdot 10^{-9}$		
$Ce^{3+} + H_2O \leftrightarrow CeOH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$3.53 \cdot 10^{-10}$		$Dy^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Dy (OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		
$Ce^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Ce(OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$\text{Ho}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ho OH}^{2+} + \text{H}^+$	K <sub>A311</sub>	$2.40 \cdot 10^{-9}$		
$Pr^{3+} + H_2O \leftrightarrow PrOH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$7.54 \cdot 10^{-10}$		$\text{Ho}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ho}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		
$Pr^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Pr(OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$\mathrm{Er}^{3+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{Er} \mathrm{OH}^{2+} + \mathrm{H}^+$	K <sub>A311</sub>	$2.50 \cdot 10^{-9}$		
$Nd^{3+} + H_2O \leftrightarrow NdOH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	9.66·10 <sup>-10</sup>		$\mathrm{Er}^{3+} + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{Er} (\mathrm{OH})_3^0 + 3\mathrm{H}^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$	[132]	
$Nd^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Nd(OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$	54.0.03	$Tm^{3+} + H_2O \leftrightarrow Tm OH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$2.98 \cdot 10^{-9}$	[152]	
$Sm^{3+} + H_2O \leftrightarrow SmOH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$1.24 \cdot 10^{-9}$	[132]	$Tm^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Tm (OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		
$\text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sm}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$Yb^{3+} + H_2O \leftrightarrow Yb OH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$2.65 \cdot 10^{-9}$		
$Eu^{3+} + H_2O \leftrightarrow EuOH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	1.39·10 <sup>-9</sup>		$Yb^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Yb(OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		
$Eu^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Eu(OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$Lu^{3+} + H_2O \leftrightarrow Lu OH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$3.16 \cdot 10^{-9}$		
$Gd^{3+} + H_2O \leftrightarrow GdOH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	1.16·10 <sup>-9</sup>		$Lu^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Lu (OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		
$Gd^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Gd(OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$Y^{3+} + H_2O \leftrightarrow Y OH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$1.18 \cdot 10^{-9}$		
$Tb^{3+} + H_2O \leftrightarrow TbOH^{2+} + H^+$	K <sub>A311</sub>	$1.80 \cdot 10^{-9}$		$Y^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Y (OH)_3^0 + 3H^+$	K <sub>A313</sub>	$1.11 \cdot 10^{-42}$		

многочисленным литературным данным это наиболее вероятные формы существования урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V), кремния (IV), германия (IV), бора (III) и других элементов в водных растворах [132, 236, 286, 288, 312, 331, 344, 361, 371]. С учетом гомогенных равновесий аналитическая концентрация любого элемента в водном растворе представляет собой сумму равновесных концентраций его ионно-молекулярных форм. В соответствии с этим постулатом аналитическая концентрация урана (VI) в общем виде была записана следующим образом:



Число слагаемых в выражении (2.20) зависит от качественного состава исследуемых соединений и может варьироваться от десяти до тринадцати в зависимости от способности B(m) образовывать комплексы с  $UO_2^{2+}$  в водных растворах и от степени изученности этих комплексов в научной литературе. Так, при описании уранованадатных, ураногерманатных и ураноборатных систем, в которых возможно образование лишь гидроксокомплексов уранила, число слагаемых в уравнении (2.20) равно десяти. В случае ураносиликатных систем оно возрастает до одиннадцати, вследствие образования силикатного комплекса уранила. Для уранофосфатных и ураноарсенатных систем, в которых наряду с гидроксокомплексами возможно образование различных фосфатных и арсенатных комплексов, в выражении (2.20) появляется тринадцать слагаемых.

Из-за сложности состава и разнообразия ионно-молекулярных форм для элементов B(m) невозможно записать единое универсальное выражение и аналитические концентрации соответствующих элементов были представлены в виде следующих уравнений:

$$C_{P,As} = \frac{a(H_{3}B^{V}O_{4}^{0})}{\gamma_{0}} + \sum_{\substack{\gamma_{h\pm}\\ \gamma_{h\pm}\\ queccoulumpobanhable}} \frac{a\left(H_{(3-h)}B^{V}O_{4}^{h-}\right)}{\gamma_{h\pm}} + \sum_{\substack{j \cdot a\left(\left[UO_{2}(H_{h}B^{V}O_{4})_{j}\right]^{\left[(h-3)j+2\right]}\right)\\ \gamma_{\left[(h-3)j+2\right]\pm}}{\gamma_{\left[(h-3)j+2\right]\pm}}, \quad (2.21)$$

фосфорной и мышьяковой кислот

комплексы уранила

$$C_{V} = \frac{a(VO_{2}^{+})}{\gamma_{1}} + \sum \frac{a\left(H_{h}V_{j}O_{\ell}^{(h+5j-2\ell)}\right)}{\gamma_{(h+5j-2\ell)\pm}},$$
(2.22)

различные формы моно-, ди- и поливанадиевых кислот

$$C_{Si,Ge} = \frac{a(H_4B^{IV}O_4^0)}{\gamma_0} + \sum \frac{a\left(B_j^{IV}O_\ell(OH)_q^{(4k-2\ell-q)}\right)}{\gamma_{(4k-2\ell-q)\pm}} + \frac{a\left(UO_2H_3B^{IV}O_4^+\right)}{\gamma_1};$$
(2.23)

мономерные и полимерные силикатный комплекс формы кремния и германия

уранила

$$C_{\rm B} = \frac{a({\rm H}_{3}{\rm BO}_{3}^{0})}{\gamma_{0}} + \frac{a({\rm B}({\rm OH})_{4}^{-})}{\gamma_{1}}.$$
(2.24)

Выражение для аналитической концентрации щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов было записано в следующем виде:

$$C_{A^{k}} = \frac{a(A^{k+})}{\gamma_{k}} + \Sigma \frac{i \cdot a\left(A_{i}^{k}(OH)_{j}^{(ki-j)}\right)}{\gamma_{(ki-j)\pm}}.$$
(2.25)

Активности всех ионно-молекулярных форм в уравнениях (2.20 – 2.25) были выражены через a(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>), a(H<sub>3</sub>B<sup>V</sup>O<sub>4</sub><sup>0</sup>), a(VO<sub>2</sub><sup>+</sup>), a(H<sub>4</sub>B<sup>IV</sup>O<sub>4</sub><sup>0</sup>), a(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub><sup>0</sup>), a(A<sup>k+</sup>) и a(H<sup>+</sup>), а также константы равновесия реакций, представленных в Таблице 2.4. После всех преобразований получена следующая система уравнений:

$$C_{U} = \frac{a(UO_{2}^{2+})}{\gamma_{2}} + \sum iK_{Uij} \cdot \frac{a(UO_{2}^{2+})^{i}}{a(H^{+})^{j} \cdot \gamma} + \sum K_{UBhj} \cdot \frac{a(UO_{2}^{2+}) \cdot a(H_{(8-m)}B^{m}O_{4}^{0})^{j}}{a(H^{+})^{j(8-m-h)} \cdot \gamma_{[(m+h-8)j+2]}}; \quad (2.26)$$

$$C_{P,As} = \frac{a(H_3 B^V O_4^0)}{\gamma_0} + \sum K_{Bh} \cdot \frac{a(H_3 B^V O_4^0)}{a(H^+)^h \cdot \gamma_{h\pm}} + \sum j K_{UBhj} \cdot \frac{a(UO_2^{2+}) \cdot a(H_3 B^V O_4^0)^j}{a(H^+)^{j(3-h)} \cdot \gamma_{[(h-3)j+2]}};$$
(2.27)

$$C_{V} = \frac{a(VO_{2}^{+})}{\gamma_{1}} + \sum j K_{Vjh\ell} \cdot \frac{a(VO_{2}^{+})^{j}}{a(H^{+})^{[2\ell - 4j - h]} \cdot \gamma_{(h + 5j - 2\ell)\pm}}; \qquad (2.28)$$

$$C_{Si,Ge} = \frac{a(H_{4}B^{IV}O_{4}^{0})}{\gamma_{0}} + \sum j K_{Bj\ell q} \cdot \frac{a(H_{4}B^{IV}O_{4}^{0})^{j}}{a(H^{+})^{(2\ell + q + 4j)} \cdot \gamma_{(4k - 2\ell - q)\pm}} + K_{UB31} \cdot \frac{a(UO_{2}^{2+}) \cdot a(H_{4}B^{IV}O_{4}^{0})}{a(H^{+}) \cdot \gamma_{1}}; \qquad (2.29)$$

$$C_{B} = \frac{a(H_{3}BO_{3}^{0})}{\gamma_{0}} + \frac{K_{B} \cdot a(OH^{-}) \cdot a(H_{3}BO_{3}^{0})}{\gamma_{1}};$$
(2.30)

$$C_{A} = \frac{a(A^{k+})}{\gamma_{k}} + \sum i K_{Akij} \cdot \frac{a(A^{k+})^{i}}{a(H^{+})^{j} \cdot \gamma_{(ki-j)\pm}}.$$
(2.31)

Решением системы из трех соответствующих уравнений для экспериментально определенных концентраций  $C_A$ ,  $C_U$ ,  $C_B$  и pH насыщенных водных растворов были вычислены значения активностей ионов  $a(A^{k+})$ ,  $a(UO_2^{2+})$ ,  $a(H_3B^VO_4^{0})/a(VO_2^{+})/a(H_4B^{IV}O_4)/a(H_3BO_3)$ , которые в дальнейшем использованы для расчета  $K_s$  по выражениям (2.17 – 2.19). При этом учитывали следующие соотношения:

$$a(B^{V}O_{4}^{3-}) = K_{B3} \cdot \frac{a(H_{3}B^{V}O_{4}^{0})}{a(H^{+})^{3}};$$
(2.32)

$$a(VO_4^{3-}) = K_{V104} \cdot \frac{a(VO_2^+)}{a(H^+)^4};$$
(2.33)

$$a(H_2B^{IV}O_4^{2-}) = K_{B122} \cdot \frac{a(H_4B^{IV}O_4^0)}{a(H^+)^2}.$$
(2.34)

Коэффициенты активности ионов рассчитывали по уравнению Дебая-Хюккеля с учетом теории специфического ионного взаимодействия [286]:

$$\ell g \gamma_{z\pm} = -z^2 \cdot \frac{0.5090 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I}} + \sum_{m} \varepsilon_{(z\pm,m,I)} \cdot C_m , \qquad (2.35)$$

где I – ионная сила раствора;

ε<sub>(z±,m,µ)</sub> - коэффициент ионного взаимодействия иона с зарядом z± с противоионами (общее число учтенных ионов m) [286];

С<sub>т</sub> – молярная концентрация того противоиона в растворе. Коэффициенты активности молекулярных форм принимали равными единице.

С использованием предложенного физико-химического описания были рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения около 200 труднорастворимых соединений урана.

#### 2.5.2. Расчет диаграмм состояния и кривых растворимости

Расчет кривых растворимости сложных оксидно-солевых соединений урана (VI) в водных растворах и диаграмм состояния фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V), кремния (IV), германия (IV), бора (III), урана (VI) и элементов A(k) в гетерогенных водно-солевых системах проводили с использованием изложенного физико-химического описания и полученных значений K<sub>s</sub>. При вычислении учитывали, что равновесные гетерогенные системы наряду с первичными соединениями  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$ ,  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$  и  $A^{k}(B^{III}UO_{5})_{k}$  могут содержать со- $HB^{V}UO_{6}\cdot 4H_{2}O_{1}$ вторичного происхождения как единения такие (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, B<sup>IV</sup>O<sub>2</sub>, A<sup>k</sup>(OH)<sub>k</sub>, UO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Для расчетов была составлена система уравнений, в которой можно выделить три блока. Первый блок включает уравнения, которые представляют собой константы равновесия гетерогенных реакций растворения соединений первичного и вторичного происхождения. В него наряду с одним из уравнений (2.17 – 2.19) входят соответствующие уравнения (2.36 – 3.42).

$$K_{S}(HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O) = a(H^{+}) \cdot a(UO_{2}^{2+}) \cdot a(B^{V}O_{4}^{3-})$$
 для арсенатных (2.36)

$$K_{S}((UO_{2})_{3}(B^{V}O_{4})_{2} \cdot nH_{2}O) = a(UO_{2}^{2+})^{3} \cdot a(B^{V}O_{4}^{3-})^{2}$$
 и фосфатных (2.37)

$$K_{S}(V_{2}O_{5} \cdot H_{2}O) = a(VO_{2}^{+})^{2} \cdot a(H^{+})^{-2}$$
 для ванадатных систем (2.39)

$$K_{S}(B^{IV}O_{2}) = a(H_{4}B^{V}O_{4}^{0})$$
для силикатных и германатных систем (2.40)  

$$K_{S}((A^{k}(OH)_{k}) = a(A^{k+}) \cdot a(OH^{-})^{k}$$
для систем с участием d- и f- переходных элементов (2.41)  

$$K_{S}(Na_{2}U_{2}O_{7}) = a(Na^{+})^{2} \cdot a(UO_{2}^{2+})^{2} \cdot a(OH^{-})^{6}$$
(2.42)

Второй блок включает три уравнения из числа (2.26 – 2.31), которые учитывают равновесия между различными ионно-молекулярными формами урана (VI), B(m) и A(k) в водных растворах.

Третий блок состоит из уравнений баланса, которые учитывают распределение первоначального взятого количества урана (VI), B(m) и A(k) между различными компонентами твердой фазы и раствором в равновесной гетерогенной системе.

$$k \cdot \frac{m^{o}(A^{k}R_{k} \cdot nH_{2}O)}{M(A^{k}R_{k} \cdot nH_{2}O)} = C_{U} \cdot V + \sum_{L} \frac{N_{u} \cdot m_{L} \cdot \omega_{U,L}}{M(U)}$$
(2.43)

$$k \cdot \frac{m^{o}(A^{k}R_{k} \cdot nH_{2}O)}{M(A^{k}R_{k} \cdot nH_{2}O)} = C_{B} \cdot V + \sum_{L} \frac{N_{b} \cdot m_{L} \cdot \omega_{B,L}}{M(B)}$$
(2.44)

$$\frac{\mathrm{m}^{\mathrm{o}}(\mathrm{A}^{\mathrm{k}}\mathrm{R}_{\mathrm{k}}\cdot\mathrm{nH}_{2}\mathrm{O})}{\mathrm{M}(\mathrm{A}^{\mathrm{k}}\mathrm{R}_{\mathrm{k}}\cdot\mathrm{nH}_{2}\mathrm{O})} = \mathrm{C}_{\mathrm{A}}\cdot\mathrm{V} + \sum_{\mathrm{L}}\frac{\mathrm{N}_{\mathrm{a}}\cdot\mathrm{m}_{\mathrm{L}}\cdot\omega_{\mathrm{A},\mathrm{L}}}{\mathrm{M}(\mathrm{A})}$$
(2.45)

где 
$$R = B^{V}UO_{6}^{-}, HB^{IV}UO_{6}^{-}$$
 или  $B^{III}UO_{5}^{-};$   
 $m^{o}(A^{k}R_{k} \cdot nH_{2}O) - масса первичного соединения урана (VI);$   
 $V - объем исходного раствора HClO_{4}, H_{2}O или NaOH;$   
 $M - молярная масса;$   
 $m_{L}$  - масса образующегося компонента L твердой фазы;  
 $L - HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O, (UO_{2})_{3}(B^{V}O_{4})_{2} \cdot nH_{2}O, V_{2}O_{5} \cdot H_{2}O, B^{IV}O_{2}, UO_{3} \cdot nH_{2}O,$   
 $A^{k}(OH)_{k}, Na_{2}U_{2}O_{7};$   
 $\omega_{U,L}, \omega_{B^{IV},L}, \omega_{A,L}$  – массовая доля урана (VI), B(m) и элемента  $A^{k}$  в L;

 $N_u$ ,  $N_b$ ,  $N_a$  – число атомов U(VI), B(m) и A(k) в формульной единице L.

В целом, предлагаемая нами система, состоящая из трёх блоков уравнений, позволяет производить расчеты различных параметров исследуемых гетерогенных водно-солевых систем соединений урана (VI) в широком интервале кислотности среды. Так, при заданных значениях рН равновесного раствора, его объема V и массы исходного соединения в донной фазе m<sup>0</sup>(A<sup>k</sup>R<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O), были вычислены  $a(UO_2^{2+})$ ,  $a(A^{k+})$ . ионно-молекулярных форм активности  $a(H_{3}B^{V}O_{4}^{0})/a(VO_{2}^{+})/a(H_{4}B^{IV}O_{4}^{0})/a(H_{3}B^{III}O_{3}^{0})$ И аналитические концентрации урана (VI), A(k) и B(m) в растворе – C<sub>U</sub>, C<sub>A</sub>, C<sub>B</sub>, а также массы компонентов твердой фазы первичного и вторичного происхождения: m(A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O),  $m(A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O), m(A^{k}(B^{III}UO_{5})_{k}), m(HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O), m(V_{2}O_{5} \cdot H_{2}O),$  $m(B^{IV}O_2), m((UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O), m(A^k(OH)_k), m(Na_2U_2O_7).$  На базе вычисленных значений масс были построены диаграммы состояния соответствующих элементов в твердой фазе и установлены кислотно-основные интервалы существования её отдельных компонентов. Расчетные величины концентраций использованы для построения кривых растворимости. Активности ионов в водных растворах использованы для расчета диаграмм состояния U (VI), B(m) и A(k) в насыщенных водных растворах.

# 2.5.3. Расчет стандартных функций Гиббса образования соединений урана (VI) и реакций с их участием

Расчетные значения K<sub>s</sub> были использованы нами для вычисления функций Гиббса образования исследуемых соединений урана и термодинамической оценки состояния гетерогенной системы. Вычисления проводили по следующим соотношениям:

$$\Delta G_{\rm r} = -R \cdot T \cdot \ell n K_{\rm S};$$

$$\Delta G_{\rm f}^{\rm o} (A^{\rm k} (B^{\rm V} UO_6)_{\rm k} \cdot n H_2 O) = \Delta G_{\rm f}^{\rm o} (A^{\rm k+}) + {\rm k} \cdot \Delta G_{\rm f}^{\rm o} (UO_2^{2+}) + {\rm k} \cdot \Delta G_{\rm f}^{\rm o} (B^{\rm V} O_4^{3-}) +$$

$$+ n \cdot \Delta G_{\rm f}^{\rm o} (H_2 O_{(1)}) - \Delta G_{\rm r}^{\rm 0}$$

$$(2.46)$$

$$(2.46)$$

$$\Delta G_{f}^{o}(A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O) = \Delta G_{f}^{o}(A^{k+}) + k \cdot \Delta G_{f}^{o}(UO_{2}^{2+}) + k \cdot \Delta G_{f}^{o}(H_{2}B^{IV}O_{4}^{2-}) + n \cdot \Delta G_{f}^{o}(H_{2}O_{(1)}) - \Delta G_{r}^{0}$$

$$(2.48)$$

где ∆G<sup>o</sup><sub>f</sub> – стандартные функции Гиббса образования ионов или молекул [132, 286, 288, 361];

 $\Delta G^{o}_{r}$  – стандартные функции Гиббса реакций (2.17 – 2.19).

С помощью расчетных значений  $\Delta G_f^o$  и известных стандартных энтальпий образования исследуемых соединений урана  $\Delta H_f^o$  [45, 127] проведена термодинамическая оценка возможности протекания реакций конверсии в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах. Расчеты проводились по следующим соотношениям:

$$\Delta F_{\rm r}^{\rm o} = \sum \Delta F_{\rm f}^{\rm o} (\text{продукты реакции}) - \sum \Delta F_{\rm f}^{\rm o} (\text{реагирующие соединения})$$
(2.49)  
где  $\Delta F^{\rm o} = \Delta G^{\rm o}$ или  $\Delta H^{\rm o}$ .

Таким образом, предложенная в диссертации физико-химическая модель описания состояния равновесия в гетерогенных водно-солевых системах позволяет получать полную количественную информацию о состоянии исследуемых соединений урана (VI) в водных растворах. Все расчеты с использованием предложенной модели проводили в компьютерной программе Mathcad 8.0.

Представленный в данной главе комплекс методов синтеза, исследования и анализа кристаллических веществ и водных растворов позволит получить исчерпывающую информацию о составе, строении и химической устойчивости большого числа новых сложных неорганических соединений урана (VI) в водных растворах и установить закономерности изменения физико-химических свойств комплексных фосфатов, арсенатов, ванадатов, силикатов, германатов, боратов урана в зависимости от целого ряда различных параметров структурообразующих атомов и водных сред. Полученные с помощью этих методов результаты составят основу химии водных растворов оксидно-солевых соединений урана в системе  $xA^kO_{k/2}\cdot yB^mO_{m/2}\cdot zUO_3\cdot nH_2O$ , которая является неотъемлемой частью фундаментальных представлений в области радиохимии и неорганической химии радиоактивных элементов и на основании которой функционируют различные стадии ядерного топливного цикла.
#### ГЛАВА 3

#### СОСТОЯНИЕ УРАНОФОСФАТОВ И УРАНОАРСЕНАТОВ В НАСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Уранофосфаты и ураноарсенаты представляют собой многочисленную группу кислородсодержащих соединений, в состав которых, наряду с ураном, фосфором или мышьяком, могут входить различные по степени окисления, координационным возможностям, размерным параметрам и другим характеристикам элементы. К настоящему времени в литературе известно о существовании не менее шестидесяти соединений с общей формулой  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  ( $B^{V} - P$ , As). За более чем вековой период исследования соединений указанного состава в лабораторных условиях были получены уранофосфаты и ураноарсенаты не только широко распространенных в природе элементов и аналогов известных минералов, но и целого ряда новых соединений, образование которых в природных условиях маловероятно в силу различных причин. В настоящее время в научной литературе достоверно известно о существовании уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных [157, 158, 320], щелочноземельных [174, 175, 195, 317], d-переходных [170, 171, 172, 317, 404, 405, 406], редкоземельных [179, 185, 187] и других элементов [128, 320]. Любое направление использования этих соединений включает их взаимодействие с водными растворами. Исследования химической устойчивости и растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов чрезвычайно важны для решения многих технологических и экологических задач. За многолетнюю историю изучения соединений состава  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O(B^{V} - P, As)$  неоднократно затрагивался вопрос об их состоянии в водных растворах. Все известные работы в этой области, охватывающие длительный временной период, представлены в Таблице 3.1. Из этой таблицы видно, что известно не более полутора десятка работ, посвященных определению растворимости всех уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах. При этом обращает на себя внимание полное отсутствие пуб-

**Таблица 3.1.** Публикации, относящиеся к определению растворимости и расшифровке структуры уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O(B^{V} - P, As)$ 

Соединение	Раствори-	Структу-	Соединение	Раствори-	Струк-
	мость	pa		мость	тура
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[400, 330, 292,	[346]	HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[28, 210]	[4, 264]
	79]				
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[355]	[320]	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	[210]	[265]
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[400 <mark>,</mark> 355]	[320]	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[210]	[320]
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[400, 355, 356,	[266]	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[210]	[320]
	292]				
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[355, 400]	[320]	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O		[320]
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	[355, 400]	[320]	$CsAsUO_6 \cdot 2.5H_2O$		[320]
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[329, 400]	[234]	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[210]	[369]
$Mg(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$		[343]	Mg(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	[28]	[318]
Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O		[317]	Mg(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O		[318]
$Ca(PUO_6)_2 \cdot 11H_2O$	[357]	[226, 70,	Ca(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	[28]	
		322]			
$Sr(PUO_6)_2 \cdot 11H_2O$	[357]	[321]	Sr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O		[109,
			Sr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·11H <sub>2</sub> O		321]
		5006 0047			[321]
$Ba(PUO_6)_2 \cdot 7H_2O$	[ <b>2</b> .57, 400]	[306, 321]	$Ba(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$		
$Ba(PUO_6)_2 \cdot 6H_2O$	[357, 409]	[321]			
$Mn(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	[161]	[318]	$Mn(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$	[404, 161]	[318]
-			$Mn(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$		[318]
$Fe(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	[161]		Fe(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	[404, 161]	[318]
$Co(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	[405, 357, 161]	[318]	$Co(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$	[406, 161]	[318]
			$Co(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$		[318]
Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	[405, 357, 161]	[318]	Ni(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	[406, 161]	[318]
Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O					
$Cu(PUO_6)_2 \cdot 8H_2O$	[405, 357, 161]	[370, 71,	Cu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	[28, 406,	[317]
$Cu(PUO_6)_2 \cdot 12H_2O$		317]	Cu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	161]	[317]
Zn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	[357, 161]		Zn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	[161]	
$Pb(PUO_6)_2 \cdot 6H_2O$			$Pb(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$		
$Cd(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	[161]		$Cd(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	[161]	
$A^{III}(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$			$A^{III}(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$		
A <sup>III</sup> – La-Lu, Y			$A^{III}$ – La-Lu, Y		

ликаций, относящихся к уранофосфатам и ураноарсенатам лантаноидов, несмотря на безусловное образование этих элементов в ядерном топливном цикле в процессе деления ядер урана [12, 326]. Нет информации о растворимости фосфатных и арсенатных соединений урана (VI) и свинца, который является конечным продуктом радиоактивного распада как  $^{235}_{92}$ U, так и  $^{238}_{92}$ U, и по этой причине всегда им сопутствует. Малочисленны работы по изучению химической устойчивости исследуемых соединений со щелочноземельными элементами, среди которых широко известные экологически опасные радионуклиды. Исследования соединений  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  ( $B^{V} - P$ , As), позиции  $A^{k}$  в которых занимают щелочные и d-переходные элементы, посвящены в основном аналогам известных минералов. Среди них практически не изучены не существующие в природе уранофосфаты и ураноарсенаты. При этом в большинстве работ отсутствует какой-либо контроль состава, строения и степени чистоты изучаемых соединений, не затрагивается вопрос об установлении равновесия в гетерогенной системе, зачастую не описаны условия проведения эксперимента, что затрудняет оценку достоверности полученных данных и сравнение во многом противоречивых результатов. Все известные работы ограничены лишь единичными определениями растворимости соединений в кислых средах и выполнены без учета возможной деструкции уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах и без анализа равновесных донных фаз. Нет данных о структурных изменениях, происходящих с уранофосфатами и ураноарсенатами при контакте с водной фазой, не установлены кислотноосновные границы их существования в водных растворах, отсутствует какая-либо информация о состоянии исследуемых соединений в нейтральных и щелочных растворах. По этим причинам многие из проведенных исследований следует считать лишь ориентировочными, а полученные в них результаты требуют проверки, подтверждения и дополнения. В целом нет ни одной работы, посвященной систематическому исследованию состояния уранофосфатов и ураноарсенатов элементов широкого спектра степеней окисления в водных растворах, которая бы позволила полно охарактеризовать свойства всех исследуемых соединений и установить закономерности их изменения в зависимости от состава и строения.

В этой связи в данной главе представлены результаты комплексного физико-химического исследования состояния уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов в насыщенных водных растворах в широком интервале изменения кислотности среды. В соответствии с общей структурой диссертации и поставленными в работе задача-

ми обсуждение полученных результатов начинается с установления общих закономерностей, особенностей строения и формирования структуры уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов в степени окисления +1, +2 и +3. Исследование состояния соединений  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}$  nH<sub>2</sub>O (B<sup>V</sup> – P, As) в насыщенных водных растворах включает определение кислотно-основных интервалов существования уранофосфатов и ураноарсенатов, в пределах которых их состав и структура остаются неизменными, идентификацию продуктов конверсии соединений урана в водных растворах, изучение причин и механизмов конверсии, определение растворимости, установление форм существования урана и сопутствующих ему элементов в насыщенных водных растворах и твердых фазах. Все эти вопросы применительно к уранофосфатам и ураноарсенатам различных элементов подробно обсуждаются в следующих разделах данной главы, в результате чего формулируются общие закономерности изменения химической устойчивости, характерные для всех соединений состава  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  ( $B^{V} - P$ , As), и устанавливаются индивидуальные особенности, обусловленные природой атомов структурообразующих элементов.

#### 3.1. Особенности формирования и строение уранофосфатов и ураноарсенатов

Обсуждение аспектов химической устойчивости урановых соединений, процессов фазообразования в водных урансодержащих растворах, изучение химической и структурной совместимости различных элементов в составе кристаллических урансодержащих фаз неизбежно затрагивает вопросы их строения и закономерности структурообразования. Исследованию строения уранофосфатов и ураноарсенатов, обусловливающего их физические и химические свойства, посвящено большое количество работ. Особого внимания заслуживают проведенные на монокристаллах рентгеноструктурные исследования, обзор которых представлен в Таблице 3.1. Они были выполнены в разное время с использованием разнообразной техники и по этой причине характеризуются различной степенью достоверности. Первые работы появились еще в 30-х годах прошлого столетия и были посвящены в основном исследованию структуры распространенных природных минералов [70, 71, 226]. Более поздние исследования выполнены на искусственно выращенных кристаллах и с использованием современного оборудования, позволяющего получать надежные данные о координатах атомов в пространстве и валентных углах [223, 234, 264, 265, 266, 306, 343, 346, 369, 370]. Подобные исследования продолжаются и в настоящее время и включают разработку новых методик синтеза и получение все большего числа неизвестных ранее и не существующих в природе соединений [4, 109, 317, 318, 320, 321, 322,]. Анализ публикаций в этой области свидетельствует о том, что все уранофосфаты и ураноарсенаты, структура которых расшифрована, имеют слоистое строение. В них анионные слои вида  $[B^V UO_6]_{2\infty}^{\delta}$ - образованы квадратными бипирамидами урана и тетраэдрами фосфора или мышьяка. Слои связаны между собой в трехмерную структуру посредством низкозарядных катионов и координированных ими молекул воды. Несмотря на большое число исследований строения уранофосфатов и ураноарсенатов практически все публикации носят частный характер и затрагивают лишь отдельные соединения. Из этого перечня можно выделить обзорную работу о структуре неорганических соединений актиноидов, в которой целая глава посвящена фосфатам и арсенатам урана (VI) с различными элементами [308]. Однако авторы этой работы ограничиваются проведением сравнительного анализа известных структурных данных, констатацией установленных ранее фактов и не объясняют причин наблюдаемых различий. В 2003 году в работе [127] проведено систематическое исследование наиболее представительного набора известных уранофосфатов и ураноарсенатов, включающее разработку методик синтеза, изучение строения и свойств соединений указанных рядов. В этой обзорной работе приведена обширная библиография, дающая весьма наглядное и полное представление о масштабе выполненных к тому времени исследований в области кристаллохимии уранофосфатов и ураноарсенатов. Однако целый ряд вопросов, касающихся состава и строения соединений  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  ( $B^{V} - P$ , As), остался за пределами проведенных исследований. До сих пор существует большая неопределенность в понимании кристаллохимических границ существования известных и возможных оксидно-солевых соединений урана с фосфором, мышьяком и другими элементами, отсутствуют какие-либо количественные характеристики структурообразующих атомов (электронное состояние, размерные параметры), определяющие возможность получения соединений урана (VI) исследуемого состава и строения. Не установлены закономерности влияния координационных возможностей, степеней окисления, кристаллографических характеристик, межслоевых атомов на особенности строения исследуемых соединений. Не рассмотрены внутригрупповые и межгрупповые различия и подобие в составе и строении соединений в рядах щелочных, щелочноземельных, d-переходных, редкоземельных и других катионных форм элементов и не установлены причины их проявления. Неясна роль воды в формировании структуры уранофосфатов и ураноарсенатов, несмотря на многочисленные факты, свидетельствующие о существенных структурных перестройках, происходящих в соединениях при изменении гидратного числа. Все эти вопросы до настоящего времени не имеют ответа и свидетельствуют о некоторой фрагментарности проведенных исследований и отсутствии единой концепции структурообразования в рядах уранофосфатов и ураноарсенатов, которая позволила бы установить взаимосвязь состава, строения и свойств соединений общей формулы  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O(B^{V} - P, As)$ . В этой связи в данном разделе на основе проведенных физико-химических исследований кристаллических соединений выполнен сравнительный анализ строения и установлены особенности формирования уранофосфатов и ураноарсенатов с элементами в степени окисления +1, +2 и +3.

### 3.1.1. Уранофосфаты и ураноарсенаты состава $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2 O$ ( $A^I - H$ , Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>; $B^V - P$ , As)

Результаты химического анализа уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов и соответствующих водородных форм, синтезированных по изложенным в предыдущей главе методикам, представлены в Таблицах 1 – 2 Приложения [155, 156]. Эти данные свидетельствуют о том, что полученные в нашей работе уранофосфаты и ураноарсенаты лития, натрия, калия, рубидия, цезия, аммония, а также уранофосфорная и ураномышьяковая кислоты являются формульными аналогами и соответствуют известным в литературе соединениям, состав которых отображается общей формулой следующего вида  $A^{I}B^{V}UO_{6}$   $\cdot nH_{2}O$  ( $B^{V} - P$ , As). Отличительной особенностью уранофосфатов и ураноарсенатов элементов первой группы Периодической системы является весьма небольшое количество молекулярной H<sub>2</sub>O в их формульной единице, которое имеет тенденцию уменьшаться с увеличением радиуса межслоевого атома. Так, для соединений  $A^{I}PUO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O и  $A^{I}AsUO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O, позиции  $A^{I}$  в которых занимают небольшие по размеру атомы водорода и лития, устойчивыми в широком интервале температур являются кристаллогидраты с n = 4. Как видно из Рисунка 3.1, увеличение радиуса атома при переходе от лития к натрию приводит к уменьшению гидратного числа уранофосфатов и ураноарсенатов до n = 3, которое характерно для широкого интервала размерных параметров межслоевых атомов, включающего наряду с натрием, значительно большие по размеру ионы аммония, калия и рубидия. В этот же интервал попадают известные в научной литературе уранофосфаты и ураноарсенаты таллия и серебра [320]. Атомы цезия, имеющие наибольший среди рассматриваемых элементов радиус, способны образовывать соединения аналогичного состава с наименьшим гидратным числом, равным 2.5.



**Рисунок 3.1.** Влияние радиуса межслоевого атома на гидратное число соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O ( $B^{V} - P$ , As)

Наблюдаемая тенденция изменения числа кристаллизационной воды в соединениях  $A^{I}B^{V}UO_{6}$   $\cdot nH_{2}O(B^{V} - P, As)$  связана, по всей вероятности, с увеличением ионной составляющей связи А<sup>I</sup> – О с возрастанием радиуса межслоевого атома и хорошо согласуется с изменением энтальпии гидратации ионов щелочных эле- $Li^+$ наибольшее которой характерно для ментов, значение  $(-\Delta H_{hidr} = 959.4 \text{ кДж/моль})$ , а наименьшее для Cs<sup>+</sup>  $(-\Delta H_{hidr} = 711.7 \text{ кДж/моль})$  [60]. В целом небольшое содержание кристаллизационной воды в уранофосфатах и ураноарсенатах щелочных элементов по сравнению с аналогичными соединениями щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов обусловлено ненаправленностью ионной связи A<sup>1</sup> – О, вследствие чего межслоевые атомы щелочных элементов легко приспосабливаются к образованию связей и реализуют свои координационные возможности за счет любых атомов кислорода, находящихся в структуре слоя, в том числе и атомов кислорода полиздров урана, фосфора или мышьяка. В результате этого молекулярная H<sub>2</sub>O, как компенсатор координационной емкости межслоевых атомов щелочных элементов, остается практически невостребованной. Это подтверждается сохранением кристаллического состояния производных щелочных элементов в процессе их полной дегидратации [205].

Несмотря на различное гидратное число, рентгенографические характеристики всех исследуемых соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  ( $B^{V} - P$ , As) близки между собой по положению и относительной интенсивности максимумов отражения (Таблицы 3 – 4 Приложения), что свидетельствует о кристаллографической аналогии уранофосфатов и ураноарсенатов элементов первой группы Периодической системы [155, 156]. Наличие на рентгенограммах пиков на малых углах и соответствующих пинакоидальных максимумов 00*l* является характерной особенностью соединений со слоистым типом структуры и хорошо согласуется с известными структурными данными, выполненными для соединений рассматриваемого состава [234, 266, 265, 264, 320, 346, 369, 4]. Аналитическое индицирование рентгено-

Соединение	a, Å	c, Å	Соединение	a, Å	c, Å
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6.984±0.001	17.440±0.004	HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	7.140±0.002	17.594±0.007
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6.945±0.002	18.242±0.013	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	7.149±0.006	17.808±0.012
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6.949±0.001	17.154±0.007	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	7.142±0.002	17.119±0.009
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6.977±0.002	17.829±0.010	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	7.172±0.008	18.138±0.042
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	7.014±0.003	18.070±0.003	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	7.182±0.005	18.131±0.012
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6.994±0.002	18.083±0.011	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	7.178±0.005	17.594±0.018
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	7.005±0.003	17.629±0.014	CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	7.151±0.031	18.374±0.080

**Таблица 3.2.** Параметры тетрагональных элементарных ячеек соединений ряда  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O [155, 156]

грамм уранофосфатов и ураноарсенатов по методу порошка также подтверждает, что все они структурно подобны и имеют близкие параметры элементарных ячеек в рамках тетрагональной сингонии (Таблица 3.2). Увеличение размера атома пятивалентного элемента при переходе от соединений фосфора к соединениям мышьяка в пределах от 0.35 Å к 0.47 Å приводит к увеличению параметра элементарной ячейки а в среднем на 0.18 Å, то есть на 2 - 3 %. При этом природа элемента В<sup>V</sup> не оказывает существенного влияния на параметр элементарной ячейки с, связанный с межслоевым расстоянием  $d_{002}$ . Это по всей вероятности, обусловлено вхождением в кристаллическую структуру исследуемых соединений молекул кристаллизационной воды, в результате чего слои расходятся на расстояние 8 – 9 Å, по сравнению с которым различия в размерах атомов В<sup>V</sup> становятся мало заметными. Влияние размера атома A<sup>1</sup> на значение  $d_{002}$  более заметно и выражается в закономерном возрастании  $d_{002}$  с увеличением радиуса межслоевого атома г(A<sup>I</sup>) как в случае уранофосфатов, так и ураноарсенатов.

Анализ ИК спектров позволяет более полно интерпретировать строение исследуемых соединений. Отнесение полос поглощения в соединениях A<sup>1</sup>PUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O и A<sup>1</sup>AsUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O представлено в Таблице 3.3 [155, 156]. Спектры всех уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов аналогичны друг другу по числу полос поглощения, их положению и относительной интенсивности. Они подтверждают не только формульное и структурное подобие, но и аналогичный функциональный состав исследуемых соединений, а также одинаковый характер искажения основных координационных полиэдров урана, фосфора, мышьяка и щелочного элемента в их структуре. В ИК спектрах всех соединений состава  $A^{1}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O в интервале волновых чисел от 400 до 4000 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп трех видов. Наличие интенсивных полос в области 930 – 900 см<sup>-1</sup> указывает на образование ураном во всех соединениях двух аксиально укороченных связей O<sup>==</sup>U<sup>==</sup>O повышенной кратности и свидетельствует об октаэдрическом окружении атома урана в структуре уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов в степени окисления +1 [15]. Известные структурные данные также подтверждают, что координационным полиэдром урана в структуре исследуемых соединений является квадратная бипирамида UO<sub>6</sub> [320]. Валентные колебания ортофосфатного (1100 – 1000 см<sup>-1</sup>) и ортоарсенатного (900 – 800 см<sup>-1</sup>) тетраэдров указывают на высокую симметрию этих полиэдров, а смещение соответствующих полос поглощения в область меньших волновых чисел при переходе от соединений фосфора к соеди-

Соединение	v(H <sub>2</sub> O)	δ(H <sub>2</sub> O)	ν(U…O)	$\nu(B^VO_4)$	$\delta(B^VO_4)$
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3350 cp	1737 cp *1637 cp	916 cp	1090 сл 985 с	600 cp
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3390 ср	1675 ср 1635 ср	905 cp	1106 сл 993 с	610 сл
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3400 cp	1633 cp	903 cp	1103 сл 997 с	610 сл
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3440 cp	1640 cp	903 ср	1107 сл 997 с	590 сл
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3440 cp	1630 cp	897 cp	1106 сл 997 с	590 сл
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	3390 ср	1645 cp	900 cp	1104 сл 993 с	590 сл
HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3350 cp	1737 cp *1626 cp	916 cp	895 сл 803 с	451 cp
LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3425 cp	1659 ср 1614 ср	918 cp	889 сл 805 с	453 cp
NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3395 cp	1626 cp	917 ср	886 сл 802 с	445 cp
KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3420 cp	1621 cp	919 cp	885 сл 805 с	453 cp
RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3400 cp	1618 cp	921 cp	881 сл 804 с	447 cp
CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	3395 cp	1626 cp	919 cp	885 сл 802 с	449 cp

**Таблица 3.3.** Отнесение полос поглощения в ИК спектрах уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O(cM^{-1})$  [155, 156]

нениям мышьяка хорошо согласуется с возрастанием радиуса атома В<sup>V</sup> и увеличением длины связи  $B^V - O$ . Полосы поглощения в области 1640 – 1600 см<sup>-1</sup>, соответствующие деформационным колебаниям воды, свидетельствуют о молекулярной форме ее нахождения в кристаллической структуре уранофосфатов и ураноарсенатов. Обращает на себя внимание разделение на составляющие полос деформационных колебаний воды в спектрах HPUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O и HAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. В спектре HPUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O колебание воды при 1637 см<sup>-1</sup> сопровождается равной по интенсивности полосой при 1737 см<sup>-1</sup>, соответствующей деформационным колебаниям иона гидроксония [213]. В спектре HAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O имеет место аналогичное разделение колебаний воды на полосы 1626 и 1737 см<sup>-1</sup>. Сопоставимые по относительной интенсивности дублеты позволяют считать, что две молекулы воды образуют ион гидроксония состава H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, а две оставшиеся молекулы сохраняют молекулярную индивидуальность. В ИК спектрах LiPUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O и LiAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O колебания воды также представлены дублетами при 1635 и 1675 см<sup>-1</sup> для первого соединения и при 1614 и 1659 см<sup>-1</sup> для второго. Появление дублетов является следствием неоднородности молекул воды в соединениях лития и указывает на изоляцию части воды в форме комплексных ионов типа  $(H_2OLiOH_2)^+$  за счет образования известной Li-связи. Небольшие размеры ионов H<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>, их высокое электростатическое поле являются причиной повышенного содержания молекул воды в кристаллических решетках соответствующих соединений и обусловливают вхождение молекул воды в ионы гидроксония и лиония. Полосы деформационных колебаний H<sub>2</sub>O при 1640 – 1600 см<sup>-1</sup> в соединениях натрия, калия, рубидия и цезия свидетельствуют о типично молекулярной форме воды. Широкие полосы валентных колебаний воды в области 3500 – 3200 см<sup>-1</sup> обусловлены наличием разветвленной сети водородных связей, участвующих в связывании слоев в трехмерную структуру.

Все представленные данные свидетельствуют о формульной, структурной и функциональной аналогии уранофосфатов и ураноарсенатов элементов первой группы Периодической системы. Выраженное структурное подобие уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов имеет место для весьма широкого интервала ионных радиусов межслоевых атомов по Шеннону от 0.76 Å для Li<sup>+</sup> до 1.67 Å для Cs<sup>+</sup> [379]. В этом интервале находятся значения практически всех известных ионных радиусов элементов Периодической системы, что с точки зрения размерных факторов делает возможным получение уранофосфатов и ураноарсенатов с любыми большими по размерам катионными формами межслоевых атомов.

# 3.1.2. Уранофосфаты и ураноарсенаты состава $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2 O(A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba; B^V - P, As)$

Радиусы щелочноземельных элементов значительно возрастают при переходе от магния (0.78 Å) к барию (1.43 Å), но все они попадают в установленный интервал размерных параметров, в пределах которых возможно образование структурно подобных соединений  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$  ( $B^V - P$ , As). Проведенные исследования подтверждают, что уранофосфаты и ураноарсенаты щелочноземельных элементов аналогичны производным щелочных элементов по кристаллографическим характеристикам и структуре слоев  $[B^VUO_6]_{2\infty}^{\delta}$ , включающих близкие по локальной симметрии полиэдры урана, фосфора и мышьяка. В Таблице 3.4 представлены параметры элементарных ячеек производных щелочноземельных элементов [155, 156].

**Таблица 3.4.** Параметры тетрагональных элементарных ячеек соединений ряда  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O(A^{II} - щелочноземельные элементы)$ 

Соединение	a, Å	c, Å
Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	7.099±0.020	20.343±0.007
Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	6.973±0.004	20.664±0.006
Sr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	7.008±0.001	21.022±0.008
Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	7.002±0.003	20.580±0.005
Mg(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$7.104 \pm 0.020$	19.988±0.008
Ca(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	7.110±0.030	20.474±0.009
Sr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	7.184±0.040	20.966±0.007
Ba(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6.999±0.003	20.685±0.005

Из таблицы видно, что при переходе от производных щелочных к щелочноземельным элементам параметр элементарной ячейки а практически не изменяется, что свидетельствуют об аналогичной структуре слоев в соединениях  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  и  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O$ . В то же время происходит значительное увеличение параметра с, что связано с вхождением в кристаллическую структуру соединений щелочноземельных элементов большего количества молекул кристаллизационной воды, число которых в составе  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O$  также, как и в случае производных щелочных элементов, имеет тенденцию к уменьшению для межслоевых элементов с большим радиусом.

Близость уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных и щелочноземельных элементов между собой также подтверждается подобием значений волновых чисел и относительной интенсивностью полос поглощения валентных и деформационных колебаний  $H_2O$ ,  $B^VO_4^{3-}$  и  $UO_2^{2+}$  (Таблица 3.5) [155, 156].

Соединение	v(H <sub>2</sub> O)	δ(H <sub>2</sub> O)	ν(U…O)	$\nu(B^VO_4)$	$\delta(B^VO_4)$
Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3470 cp	1647 cp	904 cp	1104 сл 1020 с	540 сл
Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3475 cp	1648 cp	905 cp	1108 сл 1020 с	550 сл
Sr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3475 cp	1650 cp	900 cp	1109 сл 1019 с	550 сл
Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	3469 cp	1646 cp	905 cp	1109 сл 1021 с	556 сл
Mg(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3480 cp	1647 cp	918 cp	845 сл 805 с	450 cp
Ca(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3485 cp	1648 cp	907 cp	851 сл 805 с	449 cp
Sr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3490 cp	1650 cp	908 cp	844 сл 803 с	451 cp
Ba(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	3489 cp	1647 cp	911 cp	852 сл 809 с	447 cp

Таблица 3.5. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах уранофосфатов и ураноарсенатов состава А<sup>II</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (см<sup>-1</sup>) [155, 156]

Основное различие исследуемых соединений проявляется в существенно большем количестве молекулярной воды в производных щелочноземельных элементов. Увеличение количества молекул H<sub>2</sub>O в A<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O обусловлено как более высокой энергией гидратации  $A^{2+}$ , так и более ковалентнонаправленным характером связи  $A^{II} - O$ , что существенно сокращает возможность участия атомов кислорода слоя в формировании координационного окружения щелочноземельного элемента. Подтверждением этому является разрушение кристаллических решеток уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных элементов в результате их полной дегидратации.

## 3.1.3. Уранофосфаты и ураноарсенаты состава $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O(A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; B^V - P, As)$

Из результатов химического (Таблица 1 – 2 Приложения), рентгенографического (Таблица 5 - 6 Приложения) и ИК спектроскопического анализа (Таблица 3.6) следует, что наиболее близкими формульными, структурными и функциональными аналогами производных щелочноземельных элементов являются уранофосфаты и ураноарсенаты d-переходных элементов и свинца [155, 156]. Они также имеют слоистое строение с аналогичной структурой анионного слоя  $[B^{V}UO_{6}]_{2\infty}^{\delta-}$  и одинаковым типом полиэдров урана, фосфора и мышьяка. Однако еще более выраженный ковалентный характер связи А<sup>II</sup> – О позволяет межслоевым атомам координировать большее количество кристаллизационной воды. Свинец, который является р-элементом, образует в индивидуальном виде кристаллогидраты с меньшим содержанием кристаллизационной воды, что, с одной стороны, хорошо согласуется с наблюдаемой для соединений щелочных и щелочноземельных элементов тенденцией уменьшения гидратного числа при увеличении размера межслоевого атома ( $r(Pb^{2+}) = 1.32$  Å), с другой стороны, может быть связано с большим ионным характером связи A<sup>II</sup> – О и реализацией его координационных возможностей за счет атомов кислорода слоя. Некоторое увеличение гидратного числа ураноарсенатов d-переходных элементов по сравнению с аналогичными производными уранофосфатов обусловлено, по всей вероятности,

Соединение  $\nu(B^{V}O_{4})$  $\delta(B^VO_4)$  $v(H_2O)$  $\delta(H_2O)$ v(U···O) 1112 сл 926 cp Mn(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O 3470 cp 1640 cp 543 сл 1026 c 1112 сл Co(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O 3475 ср 1638 cp 928 cp 547 сл 1006 c 1120 сл 550 сл Ni(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O 3475 cp 1658 cp 930 cp 1004 c 1100 сл  $Cu(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$ 3469 cp 1646 cp 930 cp 549 сл 1001 c 1121 сл Zn(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O 3480 cp 1637 cp 919 cp 547 cp 1000 c 1118 сл  $Cd(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$ 3485 cp 1648 cp 919 cp 542 cp 1009 c 1115 сл Pb(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 3490 cp 1631 cp 917 cp 541 cp 985 c 897 сл 949 cp Mn(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 3489 cp 1630 cp 478 cp 798 c 896 сл Co(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 3491 cp 1628 cp 952 cp 477 ср 812 c 903 сл Ni(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 3497 ср 1626 cp 926 cp 465 cp 810 c 878 сл 3499 ср 947 cp 460 cp  $Cu(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$ 1628 cp 817 c 900 сл Zn(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 3498 cp 1636 cp 954 cp 478 cp

**Таблица 3.6.** Отнесение полос поглощения в ИК спектрах уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O(cM^{-1})$  [155, 156]

локализацией повышенного отрицательного заряда  $\delta$ – на атомах кислорода арсенатного тетраэдра AsO<sub>4</sub>. Это является следствием увеличения длины связи B<sup>V</sup> – O и ее полярности в соединениях мышьяка и приводит к способности ураноарсенатного слоя удерживать большее количество молекулярной воды в межслоевом пространстве.

1639 cp

1630 cp

943 cp

946 cp

3493 ср

3498 cp

 $Cd(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$ 

Pb(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O

807 с 827 сл

<u>807 с</u> 886 сл

805 c

476 cp

483 cp

В целом независимость гидратного числа n от радиуса межслоевого атома  $r(A^{II})$ , характерная как для уранофосфатов, так и ураноарсенатов, является следствием близости ионных радиусов d-переходных элементов, различие которых не превышает 20 – 23 % ( $r(Mn^{2+}) = 0.91$  Å,  $r(Fe^{2+}) = 0.78$  Å,  $r(Co^{2+}) = 0.82$  Å,  $r(Ni^{2+}) = 0.78$  Å,  $r(Cu^{2+}) = 0.73$  Å,  $r(Zn^{2+}) = 0.74$  Å) [379]. Таким образом, размерные пара-

метры межслоевых атомов обусловливают не только возможность получения уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов, но и наиболее близкое подобие среди соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  и  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O$ .

### 3.1.4. Уранофосфаты и ураноарсенаты $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$ ( $A^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Al, Ga; B<sup>V</sup> - P, As$ )

Основополагающая роль размерного параметра A<sup>k</sup> в образовании структурно подобных уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}$  nH<sub>2</sub>O наиболее заметно проявляется в случае элементов третьей группы Периодической системы. Так, наименьшие по размерам атомы алюминия (r = 0.57 Å) и галлия (r = 0.62 Å) в силу высокого ионного потенциала (Z/r) весьма склонны к образованию устойчивых комплексов типа  $[A^{III} - OH]^{2+}$  и вследствие этого образуют лишь уранофосфаты или ураноарсенаты состава А<sup>III</sup>(OH)(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O [186]. Вместе с тем, следующий за галлием индий (r = 0.92 Å), а также аналогичные ему по размерам иттрий (r = 0.97 Å), лантан (r = 1.04 Å) и все лантаноиды (r = 1.02 - 0.80 Å), образуют ряд состава  $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$  с весьма близкими кристаллографическими и ИК спектроскопическими характеристиками. В целом все уранофосфаты и ураноарсенаты редкоземельных элементов, также как исследуемые соединения щелочных, щелочноземельных и d-переходных элементов имеют аналогичное слоистое строение с одинаковой последовательностью связывания полиэдров урана, фосфора и мышьяка в слое, о чем можно судить по рентгенографическим данным, представленным в Таблицах 7 – 8 Приложения [155, 156]. Из результатов индицирования рентгенограмм соединений  $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$  ( $B^V - P$ , As), приведенных в Таблице 3.7, видно, что параметры элементарных ячеек а уранофосфатов в тетрагональной сингонии наиболее близки друг другу среди всех исследуемых соединений, что обусловлено близостью ионных радиусов атомов редкоземельных элементов. Индицирование рентгенограмм ураноарсенатов иттрия, лантана и лантаноидов в тетрагональных осях не

Соединение	a, Å	b Å	c, Å	β,°
$La(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.980±0.001	—	22.253±0.008	—
$Ce(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.941±0.005	—	21.956±0.003	—
$Pr(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.919±0.001	—	22.006±0.007	—
$Nd(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.932±0.002	_	21.971±0.008	_
$Sm(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.916±0.001	—	21.784±0.009	—
$Eu(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.947±0.001	—	21.929±0.004	—
Gd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	6.912±0.001	—	21.982±0.009	—
$Tb(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.908±0.002	—	21.987±0.009	—
$Dy(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.920±0.003	—	21.753±0.008	—
$Ho(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.916±0.002	—	21.881±0.008	—
$Er(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.923±0.004	—	21.770±0.009	—
$Tm(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.979±0.002	—	21.918±0.010	—
Yb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	6.969±0.002	—	21.892±0.008	—
$Lu(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.935±0.003	—	21.785±0.007	—
$Y(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	6.956±0.001	—	21.465±0.004	—
La(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	7.112±0.004	7.001±0.001	22.001±0.004	92.15±0.004
Ce(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	6.768±0.007	6.811±0.001	22.002±0.003	92.14±0.004
$Pr(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	7.073±0.002	6.913±0.002	21.953±0.006	94.00±0.006
Nd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	6.872±0.007	7.054±0.009	21.897±0.002	94.32±0.001
Sm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	6.903±0.003	6.979±0.004	21.647±0.001	93.56±0.003
Eu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	6.936±0.007	6.973±0.004	22.073±0.002	93.32±0.004
Gd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	6.972±0.002	7.138±0.003	22.112±0.005	90.57±0.009
Tb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	6.893±0.008	6.870±0.004	22.036±0.002	91.22±0.001
Dy(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	6.890±0.004	6.518±0.004	21.915±0.007	91.42±0.002
Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	6.844±0.001	6.900±0.003	21.783±0.002	92.50±0.001
$Er(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	6.934±0.007	6.790±0.005	21.810±0.001	92.23±0.008
$Tm(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	6.805±0.002	6.798±0.002	21.788±0.007	92.25±0.002
$Yb(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	6.770±0.003	6.638±0.002	21.901±0.006	91.39±0.001
$Lu(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	6.664±0.001	6.864±0.009	21.883±0.002	92.23±0.004
$Y(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	6.951±0.003	6.758±0.005	22.195±0.002	95.29±0.006

**Таблица 3.7.** Параметры элементарной ячейки уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$  [155, 156]

дало удовлетворительных результатов, поэтому симметрию выбранной элементарной ячейки понизили до моноклинной. В то же время периоды элементарной ячейки a и b весьма близки между собой, а угол моноклинности варьирует от 90.57° до 95.29°, что указывает на незначительное отклонение симметрии ураноарсенатов редкоземельных элементов от тетрагональной, характерной для остальных соединений ряда  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$ .

Для понимания особенностей строения уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов было проведено их ИК спектроскопическое исследование (Таблица 3.8) [155, 156]. В целом ИК спектры соединений А<sup>III</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O весьма близки спектрам А<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и А<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

**Таблица 3.8.** Отнесение полос в ИК спектрах уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O(cm^{-1})$  [155, 156]

Соединение	v(H <sub>2</sub> O)	δ(H <sub>2</sub> O)	$\delta(H_2O)A^{III}$	$\delta(H_2OA^{III})$	v(U…O)	$\nu(B^VO_4)$	$\delta(B^VO_4)$
La(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3491 cp	1651 c	1549 cp	1420 cp	926 cp	1103 сл 1019 с	549 сл
Ce(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3495 cp	1650 c	1547 cp	1414 cp	927 ср	1101 сл 1018 с	551 сл
Pr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3491 cp	1651 c	1541 cp	1419 cp	927 cp	1099 сл 1017 с	551 сл
Nd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3490 cp	1653 c	1541 cp	1420 ср	924 cp	1104 сл 1021 с	549 сл
Sm(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3488 cp	1651 c	1548 cp	1418 cp	925 cp	1107 сл 1019 с	548 сл
Eu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3494 cp	1650 c	1546 cp	1421 cp	924 cp	1110 сл 1021 с	551 сл
Gd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3496 cp	1649 c	1547 cp	1416 cp	924 cp	1109 сл 1019 с	547 сл
Tb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3499 cp	1649 c	1543 cp	1415 cp	924 cp	1108 сл 1017 с	547 сл
Dy(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3498 cp	1654 c	1541 cp	1417 ср	926 cp	1101 сл 1015 с	557 сл
Ho(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3497 ср	1653 c	1543 cp	1418 cp	927 cp	1102 сл 1016 с	546 сл
Er(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3493 ср	1651 c	1545 cp	1419 cp	929 cp	1105 сл 1019 с	546 сл
Tm(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3493 ср	1653 c	1541 cp	1416 cp	927 cp	1106 сл 1021 с	552 сл
Yb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3491 cp	1654 c	1543 cp	1415 cp	927 cp	1109 сл 1023 с	549 сл
Lu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3494 cp	1651 c	1548 cp	1416 cp	929 cp	1111 сл 1021 с	547 сл
Y(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	3495 cp	1653 c	1547 ср	1421 cp	927 ср	1110 сл 1019 с	548 сл
La(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3490 cp	1651 cp	1550 cp	1412 cp	947 cp	880 сл 800 с	439 cp
Ce(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3495 cp	1652 cp	1540 cp	1413 cp	948 cp	878 сл 799 с	441 cp
Pr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3487 cp	1647 cp	1541 cp	1420 cp	950 cp	881 сл 801 с	445 cp
Nd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3491 cp	1648 cp	1539 ср	1419 cp	949 cp	876 сл 799 с	449 cp
Sm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3497 ср	1647 cp	1538 cp	1419 cp	951 cp	881 сл 801 с	447 cp
Eu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3499 cp	1649 cp	1533 cp	1420 cp	951 cp	876 сл 799 с	448 cp
Gd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3498 cp	1647 cp	1533 cp	1415 cp	949 cp	875 сл 801 с	445 cp

Tb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3493 cp	1648 cp	1531 cp	1419 cp	951 cp	871 сл 798 с	441 cp
Dy(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3498 cp	1649 cp	1533 cp	1415 cp	947 cp	869 сл 801 с	440 cp
Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3489 cp	1649 cp	1530 cp	1415 cp	948 cp	870 сл 802 с	439 cp
Er(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3483 cp	1650 cp	1529 cp	1414 cp	947 cp	867 сл 801 с	442 cp
Tm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3485 cp	1651 cp	1530 cp	1416 cp	951 cp	865 сл 799 с	439 cp
Yb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3489 cp	1650 cp	1530 cp	1415 cp	951 cp	866 сл 800 с	441 cp
Lu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3491 cp	1651 cp	1529 cp	1410 cp	952 cp	891 сл 802 с	438 cp
Y(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	3487 cp	1652 cp	1580 cp	1420 cp	952 cp	884 сл 810 с	440 cp

по положению и интенсивности основных полос поглощения  $H_2O$ ,  $B^VO_4^{3-}$  и  $UO_2^{2+}$ . Вместе с кристаллографическими данными это указывает на весьма полное структурное и функциональное подобие всех представленных соединений. Наряду с этим, в ИК спектрах  $A^{III}(B^VUO_6)_3 \cdot nH_2O$  присутствуют полосы поглощения в области 1550 – 1520 см<sup>-1</sup> и 1420 – 1400 см<sup>-1</sup>, которых нет в спектрах уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных, щелочноземельных и d-переходных элементов. Появление этих полос, по нашему мнению, обусловлено высоким ионным потенциалом  $A^{III}$  в сравнении с  $A^{II}$  и  $A^I$ , величины которого в случае Y, La, Ln недостаточно для формирования устойчивых образований типа ( $A^{III}OH$ )<sup>2+</sup>, но вполне достаточно для координационного взаимодействия молекулярной  $H_2O$  с межслоевыми атомами  $A^{III}$  с образованием устойчивой колебательной системы  $H_2O \cdots A^{III}$ . В такой системе сохраняются все нормальные колебания молекулярной  $H_2O$  и дополнительно активируются деформационные колебания вида:

$$A^{III} \cdots O H H H A^{III} \cdots O H$$

В целом уранофосфаты и ураноарсенаты редкоземельных элементов содержат максимальное в ряду исследуемых соединений количество молекулярной H<sub>2</sub>O. Это обусловлено наиболее выраженным ковалентным характером металлкислородных связей в координационном полиэдре межслоевого атома и коррелирует с высокой энергией гидратации А<sup>3+</sup>, как это видно из Рисунка 3.2, на котором представлена зависимость гидратного числа уранофосфатов (а) и ураноарсенатов (б) щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов от энтальпии гидратации межслоевых катионов.



**Рисунок 3.2.** Зависимость гидратного числа соединений  $A^{k}(PUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  (а) и  $A^{k}(AsUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  (б) от энтальпии гидратации [60] щелочных (круг), щелочноземельных (квадрат), d-переходных (треугольник), редкоземельных (ромб) элементов от  $\Delta H_{hydr} A^{k+}$ 

Таким образом, соединения состава  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$  образуют весьма представительный ряд структурных аналогов, не имеющий каких-либо верхних ограничений с точки зрения размерных характеристик межслоевых атомов. В то же время наличие нижних размерных границ допускает получение производных магния ( $r(Mg^{2+}) = 0.66$  Å), но делает невозможным получение уранофосфата и ураноарсената бериллия ( $r(Be^{2+}) = 0.45$  Å), галлия ( $r(Ga^{3+}) = 0.62$  Å) и алюминия ( $r(Al^{3+}) = 0.54$  Å). Все соединения имеют слоистое строение, в состав отрицательно заряженных слоев [ $B^VUO_6$ ]<sub>2∞</sub><sup>δ-</sup> входят квадратные бипирамиды урана и тетраэдры фосфора или мышьяка. Расположенные между слоями катионные формы целочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов и молекулы воды определяют компоновку слоев в структуре исследуемых соединений. Молекулярная вода в составе уранофосфатов и ураноарсенатов выполняет

функцию компенсатора координационной емкости, а ее количество определяется координационными возможностями межслоевых атомов и энергией гидратации их ионов. Установленные закономерности изменения состава и строения в рядах уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов оказывают существенное влияние на их химическую устойчивость, что будет показано в следующих разделах, посвященных исследованию состояния соединений A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O в водных растворах.

# 3.2. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O ( $A^{I}$ – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>; $B^{V}$ – P, As) в водных растворах

Проведенные исследования показали, что взаимодействие уранофосфатов и ураноарсенатов с водными растворами не ограничивается лишь физическим конгруэнтным растворением соединений, а сопровождается сложными химическими процессами, протекающими на границе раздела фаз и в водных растворах под действием молекул растворителя [251]. Такие процессы сопровождаются разрывом химических связей в структуре исследуемых соединений, реакциями диссоциации, ассоциации, полимеризации, комплексообразования, гидролиза и другими химическими превращениями урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) в гетерогенных водно-солевых системах. Все эти равновесные процессы, происходящие в водном растворе, могут приводить в конечном итоге к полному разрушению структуры уранофосфатов и ураноарсенатов и образованию в твердой фазе соединений иного состава и строения. В этой связи при исследовании химической устойчивости соединений состава A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O неизбежно возникает вопрос об интервалах их существования в водных растворах. Немаловажными являются факторы, влияющие на нарушение дальнего порядка расположения атомов в соединениях, определяющие причины и механизмы конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов. Эти аспекты состояния исследуемых соединений в водных растворах неизбежно связаны с изучением растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов, определением состава, строения и свойств продуктов конверсии, исследованием ионно-молекулярных форм существования структурообразующих элементов в водных растворах. Все эти вопросы рассматриваются нами с позиций существования единой сложной взаимосвязанной гетерогенной системы «A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор».

### 3.2.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{I}B^{V}UO_{6}$ $nH_{2}O(A^{I} - H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_{4}, B^{V} - P, As)$ в водных растворах

Поведение уранофосфатов и ураноарсенатов лития, натрия, калия, рубидия, цезия и аммония в водных растворах в целом подчиняется общим закономерностям, что хорошо согласуется с их аналогичным строением, рассмотренным в предыдущем разделе. Среди всего разнообразия факторов наиболее существенное влияние на состояние соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность водной фазы [144, 153, 162]. В зависимости от величины pH водного раствора изменяется состав, строение и свойства соединений, находящихся в твердой фазе, величина растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов, концентрации урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V) и элемента A(I) в насыщенном водном растворе, ионно-молекулярные формы существования этих элементов.

Уранофосфаты и ураноарсенаты элементов первой группы Периодической системы химически устойчивы в водных средах и сохраняют свою структуру при контакте с растворами в достаточно широком, но, все же, ограниченном интервале кислотности. Кислотно-основный интервал существования соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  определяется природой элемента  $B^{V}$ , атомы которого участвуют в образовании слоя, и существенно зависит от вида межслоевого атома  $A^{I}$ . В Таблице 3.9 приведены экспериментально установленные интервалы pH насыщенных водных растворов, в равновесии с которыми находится твердая фаза, содержащая

Coommonia	Интервал рН		Соединение	Интервал рН	
Соединение	граница	ширина		граница	ширина
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	< 3.6	3.6	HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	< 1.8	1.8
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3.4 - 11.6	8.2	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6.6 - 8.8	2.2
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2.6 - 11.8	9.2	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	5.0 - 11.0	6.0
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2.2 - 11.8	9.6	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	4.6 - 11.0	6.4
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2.0 - 10.6	8.6	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2.2 - 10.4	8.2
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2.0-11.8	9.8	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2.2 - 11.0	8.8
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	2.0 - 11.8	9.8	CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	2.2 - 11.0	8.8

**Таблица 3.9.** Интервалы существования уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O в насыщенных водных растворах

более 97 % вещества  $A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O$ . Рентгенографические исследования твердых фаз в гетерогенных системах « $A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)}$  – водный раствор» свидетельствуют о полном сохранении структуры уранофосфатов и ураноарсенатов и отсутствии каких-либо посторонних веществ в этих условиях. На Рисунке 3.3(а, б) представлен типичный вид рентегнограмм твердой фазы для  $A^{I}$  = Na и  $B^{V}$  = As в интервале pH от 5 до 11 в сравнении с литературными данными [205].

Приведенные результаты показывают, что в целом уранофосфаты в водных растворах устойчивее ураноарсенатов, что проявляется в более широких кислотно-основных интервалах их существования. Так, LiPUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O сохраняет свою фазовую индивидуальность в водных растворах в интервале pH от 3.4 до 11.6, в то время как LiAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O существует в гораздо более узком интервале в присутствии примесей кристаллических фаз вторичного происхождения. Аналогичную тенденцию можно наблюдать для всех уранофосфатов и ураноарсенатов с одинаковым элементом A<sup>I</sup>. Проявление подобной тенденции хорошо согласуется с уменьшением значений стандартных энтальпий образования ураноарсенатов элементов первой группы по сравнению с соответствующими значениями для уранофосфатов (Таблица 3.10).

Резистентность структуры исследуемых соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O к воздействию водных растворов заметно увеличивается при переходе от производных лития к производным натрия и далее возрастает в ряду Na < K < Rb < Cs, как в случае уранофосфатов, так и ураноарсенатов. Увеличение химической устойчи-

Соединение	-Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> (298), кДж/моль [205]	Соединение	-Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> (298), кДж/моль [205]	$A^+$	r(A <sup>+</sup> ), Å [379]	-Δ <sub>hidr</sub> H°(298), кДж/моль [60]
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$2275\pm7$	HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$1868 \pm 7$	$\mathrm{H}^{+}$		
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$2524\pm8$	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$2125\pm8$	Li <sup>+</sup>	0.76	959.43
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2515 \pm 8$	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2110 \pm 8$	Na <sup>+</sup>	1.02	844.2
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2539\pm7$	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2140 \pm 7$	$K^+$	1.38	760.61
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2541 \pm 8$	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2145\pm8$	$Rb^+$	1.52	736.05
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$2555 \pm 10$	CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$2156 \pm 9$	$Cs^+$	1.67	711.7

**Таблица 3.10.** Стандартные энтальпии образования соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O, ионные радиусы и стандартные энтальпии гидратации ионов  $A^{+}$ 

вости исследуемых соединений в указанном ряду может быть обусловлено аддитивным воздействием двух факторов. С одной стороны, это уменьшение энергии гидратации  $A^+$  с увеличением радиуса ионов элементов первой группы Периодической системы (Таблица 3.10). С другой стороны, это влияние размерного параметра атомов щелочных элементов на увеличение ионной составляющей связи  $A^1 - O$  и как следствие возрастание энергии кристаллической решетки соединений. Об этом можно судить по увеличению значений стандартных энтальпий образования уранофосфатов и ураноарсенатов при переходе от соединений лития к соединениям цезия (Таблица 3.10). Здесь же необходимо отметить, что существенная разница в размерном параметре атомов щелочных элементов по сравнению со щелочноземельными, d- и f-переходными элементами находит свое отражение и в наибольшем размахе варьирования кислотно-основных интервалов существования соединений  $A^I B^V UO_6 n H_2 O$  в зависимости от природы  $A^1$ .

Поведение уранофосфатов и ураноарсенатов аммония в целом аналогично соединениям щелочных элементов. Некоторый сдвиг правой границы интервала существования NH<sub>4</sub>AsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O и NH<sub>4</sub>PUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O в область меньших значений рН по сравнению с соединениями щелочных элементов обусловлен смещением равновесия протекающих гетерогенных реакций вследствие образования в щелочных средах аммиака и его значительной летучестью в этих условиях.



**Рисунок 3.3.** Рентгенограммы донных фаз системы «NaAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O<sub>( $\kappa$ )</sub>– водный раствор» при различной кислотности. (а, в, д, ж, – наши данные; б, г, е, з, и – литературные данные [53, 164, 205])

Обращает на себя внимание достаточно ограниченный интервал устойчивости кристаллической структуры уранофосфорной и ураномышьяковой кислоты, смещенный в область кислых сред. Это является следствием участия ионов водорода не только в образовании структуры соответствующих соединений, но и их взаимодействия со всеми ионно-молекулярными формами урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) в растворе. Присутствие ионов водорода в кислых средах в большом количестве полностью подавляет процессы гидролиза и смещает все возможные равновесия с участием соединений твердой фазы в сторону образования  $HB^VUO_6.4H_2O.$ 

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о достаточно широких кислотно-основных интервалах, в которых уранофосфаты и ураноарсенаты  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O ( $A^{I}$  – Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>;  $B^{V}$  – P, As) сохраняют состав и строение. За пределами этих интервалов они переходят в более устойчивые при соответствующих условиях соединения иного состава и строения. На Рисунке 3.4(а) представлены расчетные зависимости массовой доли компонентов твердой фазы равновесной гетерогенной системы от pH насыщенного раствора, на которые в виде точек нанесены их экспериментальные значения. Заштрихованные участки на этих рисунках соответствуют полному или частичному разрушению структуры уранофосфатов и ураноарсенатов и образованию в твердой фазе соединений вторичного происхождения. При этом разной штриховкой отмечены участки, соответствующие различному качественному составу компонентов твердой фазы. Область устойчивости исследуемых соединений соответствует незаштрихованные значения участкам диаграммы.

Экспериментальные исследования и расчетные данные свидетельствуют о том, что в кислых средах в результате ионного обмена в твердой фазе образуется уранофосфорная или ураномышьяковая кислота по реакции [153]:

$$A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + H^{+} + (4-n)H_{2}O \leftrightarrow A^{+} + HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O_{(\kappa)}.$$

$$(3.1)$$

Образование этих соединений установлено полным совпадением рентгенометри-



Рисунок 3.4. Состояние равновесной гетерогенной системы « $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O(\kappa)$  – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); (а) Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды ( $\Box - A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$ , \* -  $HB^{V}UO_{6}\cdot 4H_{2}O$ ,  $O - (UO_{2})_{3}(B^{V}O_{4})_{2}\cdot nH_{2}O$ , × – уранат); (б) Зависимость концентраций U(VI) ( $\blacklozenge$ ,  $\diamond$  [210, 400], O [292]) и B(V) ( $\blacktriangle$ ,  $\Delta$  [210, 400]) в растворе от кислотности среды (неокрашенные точки на кривых растворимости относятся к литературным данным).

135

ческих характеристик твердых фаз гетерогенных систем с набором рентгеновских максимумов отражения уранофосфорной или ураномышьяковой кислоты. Это хорошо видно из Рисунка 3.3(в, г), на котором представлена рентрентгенограмма равновесной твердой фазы системы «NaAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub>- водный раствор» при pH < 2. На этом же рисунке для сравнения приведены рентгенограммы исследуемых соединений и образующихся кристаллических веществ, построенные на основании известных в литературе или полученных нами данных. Конверсию соединений А<sup>I</sup>В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в кислых средах убедительно подтверждает появление  $HB^{V}UO_{6}{\cdot}4H_{2}O$ интенсивной  $\delta(\mathrm{H}_{3}\mathrm{O}^{+})$ характерной для полосы при 1737 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах твердых фаз в указанном интервале кислотности, что видно из Рисунка 3.5.



**Рисунок 3.5.** ИК спектры донных фаз в системе «NaAsUO<sub>6</sub>· $3H_2O_{(\kappa)}$ - водный раствор» при pH < 2 (а) и pH > 4 (б)

В щелочных средах структура уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  полностью разрушается. При этом фосфор (V) и мышьяк (V) выщелачиваются в раствор, а уран (VI) остается в твердой фазе в виде труднорастворимых уранатов различного состава и строения. Идентификация продуктов конверсии в этом интервале кислотности затрудняется склонностью урана (VI) к полимеризации в щелочных средах, возможностью образования метастабильных фаз с различной степенью конденсации урана и гидратным числом, а также отсутствием в литературе надежных рентгенографических и химических данных об уранатах щелочных элементов. В сильнощелочных средах при  $C(A^{I}OH) = 0.1 - 1$  моль/л процесс конверсии приводит к формированию хорошо воспроизводимых кристаллических продуктов, которые были идентифицированы нами как диуранаты щелочных элементов (Рисунок 3.3.(д, е)) [53]. В соответствии с этими данными разрушение структуры уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O$  в щелочных средах может быть отражено следующей реакцией:

$$2A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 6OH^{-} \leftrightarrow A^{I}_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + 2B^{V}O_{4}^{-3} + (2n+3)H_{2}O.$$

$$(3.2)$$

В слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах возможно образование других соединений вторичного происхождения. Среди них были обнаружены фосфат уранила  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , арсенат уранила  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , которые являются синтетическими аналогами минерала трёгерита, и гидратированный оксид урана (VI) – аналог минерала скупита  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ . Конверсия исследуемых уранофосфатов и ураноарсенатов в этих условиях протекает по следующим реакциям:

$$3A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + (m-3n)H_{2}O + 2H^{+} \leftrightarrow$$
  

$$\leftrightarrow (UO_{2})_{3}(B^{V}O_{4})_{2} \cdot mH_{2}O_{(\kappa)} + 3A^{+} + H_{2}B^{V}O_{4}^{-}, \qquad (3.3)$$
  

$$A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + OH^{-} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{(\kappa)} + A^{+} + HB^{V}O_{4}^{2-} + (n-2.25)H_{2}O.$$
(3.4)

Идентификацию указанных продуктов конверсии в твердых фазах равновесных гетерогенных систем проводили методом рентгенофазового анализа, как показано на Рисунке 3.3(ж, з, и) на примере гетерогенной системы с участием NaAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O. Как можно видеть из Рисунка 3.4 содержание этих веществ в равновесных твердых фазах в исследуемых гетерогенных системах во многом зависит от состава исследуемых соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$ . Однако в целом образование фосфата и арсената уранила характерно для слабокислых растворов, в то время как гидратированный оксид урана (VI) образуется в слабощелочных средах.

Подводя итог анализу твердых фаз, образующихся в равновесных гетеро-

генных системах « $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·n $H_{2}O_{(\kappa)}$  – водный раствор», можно утверждать, что их состав весьма сложен и многообразен и не всегда совпадает с составом первичного уранофосфата или ураноарсената. Полученная информация о кислотноосновных интервалах существования соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·n $H_{2}O$  в водных растворах и природе продуктов конверсии позволяет высказать некоторые сомнения относительно корректности данных, полученных ранее в работах [210, 357], в которых была определена растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов в сильнокислых средах, где существование этих фаз весьма и весьма сомнительно.

# 3.2.2. Растворимость соединений $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$ ( $A^{I} - H$ , Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, $B^{V} - P$ , As) в водных растворах

Кислотность водного раствора оказывает существенное влияние как на состав и строение твердых фаз в исследуемых гетерогенных системах, так и на растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов вида  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O, а также на концентрацию структурообразующих элементов в водных растворах [144, 153, 162]. Проведенные исследования показали, что качественный и количественный состав насыщенных водных растворов соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O хорошо согласуется с процессами конверсии, описанными в предыдущем разделе. Расчетные концентрационные кривые урана (VI) C<sub>U</sub>, фосфора (V) C<sub>P</sub> и мышьяка (V) C<sub>As</sub> в насыщенных водных растворах уранофосфатов и ураноарсенатов представлены на Рисунке 3.4(б) в сравнении с диаграммами состояния твердых фаз Рисунок 3.4(а). На этом рисунке точками нанесены экспериментально определенные концентрации структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах, численные значения которых приведены в Таблицах 3.11 – 3.12. Из представленных результатов видно, что в интервале кислотности, в котором уранофосфаты и ураноарсенаты сохраняют состав и строение, концентрации урана (VI) совпадают с

раство-	исходная						
ритель	твердая						
	фаза	LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	RbPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	CsPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
	харак-						
	теристика						
	раствора						
1	рН	1.40	1.41	1.22	1.35	1.30	1.06
$1 \cdot 10^{-1} M$	С <sub>Р</sub> , моль/л	$(1.95 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(1.75 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(2.40 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(1.62 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(2.46 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(3.10 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> , моль/л	$(2.14 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(1.41 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(2.29 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(1.50 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(2.37 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(2.75 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$
	pН	2.55	2.75	2.15	2.20	2.25	1.92
$1.10^{-2}$ M	С <sub>Р</sub> , моль/л	$(1.30 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	$(1.22 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	$(2.63 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(2.34 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(2.30 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(4.07 \pm 0.17) \cdot 10^{-4}$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> , моль/л	$(1.17 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	$(9.43 \pm 0.47) \cdot 10^{-5}$	$(2.34 \pm 0.12) \cdot 10^{-4}$	$(2.63 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(2.39 \pm 0.11) \cdot 10^{-4}$	$(4.79 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$
	pН	4.12	4.44	3.26	3.30	3.20	3.14
$1.10^{-3}$ M	С <sub>Р</sub> , моль/л	$(3.42 \pm 0.26) \cdot 10^{-5}$	$(1.03 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}$	$(4.56 \pm 0.17) \cdot 10^{-5}$	$(5.93 \pm 0.41) \cdot 10^{-5}$	$(3.84 \pm 0.21) \cdot 10^{-5}$	$(3.26 \pm 0.20) \cdot 10^{-5}$
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm U}$ , моль/л	$(1.29 \pm 0.08) \cdot 10^{-5}$	$(4.79 \pm 0.34) \cdot 10^{-6}$	$(2.60 \pm 0.18) \cdot 10^{-5}$	$(5.38 \pm 0.32) \cdot 10^{-5}$	$(3.77 \pm 0.23) \cdot 10^{-5}$	$(3.19 \pm 0.19) \cdot 10^{-5}$
	pН	7.42	7.80	6.78	6.86	6.96	6.02
H <sub>2</sub> O	С <sub>Р</sub> , моль/л	$(1.35 \pm 0.08) \cdot 10^{-5}$	$(5.48 \pm 0.38) \cdot 10^{-6}$	$(3.63 \pm 0.28) \cdot 10^{-6}$	$(4.47 \pm 0.31) \cdot 10^{-6}$	$(3.71 \pm 0.21) \cdot 10^{-6}$	$(6.06 \pm 0.26) \cdot 10^{-6}$
	С <sub>U</sub> , моль/л	$(3.59 \pm 0.22) \cdot 10^{-6}$	$(1.95 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	$(1.58 \pm 0.12) \cdot 10^{-6}$	$(1.78 \pm 0.12) \cdot 10^{-6}$	$(1.47 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	$(2.19 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$
	pН	8.61	8.09	9.52	9.20	9.35	9.30
$1.10^{-3}$ M	С <sub>Р</sub> , моль/л	$(3.39 \pm 0.17) \cdot 10^{-5}$	$(8.11 \pm 0.49) \cdot 10^{-6}$	$(5.13 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$	$(1.95 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$	$(2.04 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	$(1.02 \pm 0.17) \cdot 10^{-4}$
NaOH	С <sub>U</sub> , моль/л	$(7.59 \pm 0.46) \cdot 10^{-6}$	$(3.37 \pm 0.24) \cdot 10^{-6}$	$(1.07 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	$(7.59 \pm 0.32) \cdot 10^{-6}$	$(9.55 \pm 0.42) \cdot 10^{-6}$	$(2.40 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$
	pН	11.85	11.35	11.95	11.8	11.90	11.44
$1.10^{-2}$ M	С <sub>Р</sub> , моль/л	$(3.04 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	$(9.16 \pm 0.37) \cdot 10^{-4}$	$(2.73 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(1.20 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(1.25 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(2.61 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$
NaOH	С <sub>U</sub> , моль/л	$(7.13 \pm 0.35) \cdot 10^{-5}$	$(1.52 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	$(4.40 \pm 0.18) \cdot 10^{-5}$	$(7.10 \pm 0.35) \cdot 10^{-5}$	$(1.26 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$	$(1.17 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$
	pH	12.50	12.27	12.54	12.73	12.60	12.21
$1.10^{-1}$ M	С <sub>Р</sub> , моль/л	$(8.32 \pm 0.25) \cdot 10^{-3}$	$(6.27 \pm 0.19) \cdot 10^{-3}$	$(6.60 \pm 0.21) \cdot 10^{-3}$	$(6.00 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$	$(5.52 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$	$(5.49 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$
NaOH	С <sub>U</sub> , моль/л	$(4.17 \pm 0.22) \cdot 10^{-5}$	$(3.07 \pm 0.18) \cdot 10^{-5}$	$(3.07 \pm 0.19) \cdot 10^{-5}$	$(4.80 \pm 0.25) \cdot 10^{-5}$	$(4.48 \pm 0.23) \cdot 10^{-5}$	$(2.93 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$

**Таблица 3.11.** Концентрации P(V) и U(VI) в насыщенных водных растворах соединений А<sup>I</sup>PUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (25°C)

раство- ритель	исходная твердая фаза						
1	харак-	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	RbAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	CsAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O
	теристика	~ -	~ _	~ <u>-</u>	~ -	~ _	
	раствора						
	рН	1.42	1.32	1.44	1.79	1,80	1.79
1·10 <sup>-1</sup> M	С <sub>Аs</sub> , моль/л	$(9.45 \pm 0.28) \cdot 10^{-3}$	$(8.28 \pm 0.24) \cdot 10^{-3}$	$(5.88 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$	$(1.26 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(1.12 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(1.41 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm U}$ , моль/л	$(8.37 \pm 0.25) \cdot 10^{-3}$	$(8.49 \pm 0.25) \cdot 10^{-3}$	$(6.50 \pm 0.20) \cdot 10^{-3}$	$(1.03 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(1.05 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(1.12 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$
	pН	3.11	2.79	2.33	2.25	2.34	2.09
1·10 <sup>-2</sup> M	С <sub>Аs</sub> , моль/л	$(2.14 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(5.55 \pm 0.22) \cdot 10^{-4}$	$(1.23 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(4.54 \pm 0.22) \cdot 10^{-4}$	$(2.60 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(6.39 \pm 0.26) \cdot 10^{-4}$
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm U}$ , моль/л	$(9.45 \pm 0.47) \cdot 10^{-5}$	$(2.56 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(9.07 \pm 0.45) \cdot 10^{-4}$	$(4.12 \pm 0.16) \cdot 10^{-4}$	$(2.55 \pm 0.10) \cdot 10^{-4}$	$(4.67 \pm 0.23) \cdot 10^{-4}$
	pН	4.52	4.01	3.74	3.37	3.69	3.03
$1.10^{-3}$ M	С <sub>Аs</sub> , моль/л	$(5.63 \pm 0.28) \cdot 10^{-4}$	$(1.32 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	$(1.58 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$	$(6.17 \pm 0.31) \cdot 10^{-5}$	$(4.75 \pm 0.24) \cdot 10^{-5}$	$(1.28 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$
HClO <sub>4</sub>	$\overline{C_{U}}$ , моль/л	$(1.19 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	$(1.48 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	$(3.13 \pm 0.16) \cdot 10^{-5}$	$(3.98 \pm 0.20) \cdot 10^{-5}$	$(2.29 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$	$(7.59 \pm 0.38) \cdot 10^{-5}$
	pH	6.66	6.66	5.68	5.13	5.59	5.39
H <sub>2</sub> O	С <sub>Аs</sub> , моль/л	$(3.91 \pm 0.20) \cdot 10^{-5}$	$(1.38 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	$(1.23 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}$	$(5.75 \pm 0.35) \cdot 10^{-6}$	$(4.37 \pm 0.26) \cdot 10^{-6}$	$(7.59 \pm 0.38) \cdot 10^{-6}$
	$C_{\rm U}$ , моль/л	$(3.44 \pm 0.21) \cdot 10^{-6}$	$(4.79 \pm 0.29) \cdot 10^{-6}$	$(2.34 \pm 0.16) \cdot 10^{-6}$	$(2.34 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	$(1.15 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$	$(2.14 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$
	pH	8.72	9.25	9.00	8.96	9.40	9.72
1·10 <sup>-3</sup> M	С <sub>Аs</sub> , моль/л	$(1.51 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	$(1.23 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	$(7.08 \pm 0.35) \cdot 10^{-5}$	$(3.72 \pm 0.19) \cdot 10^{-5}$	$(1.20 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	$(1.38 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$
NaOH	$\overline{C_{U}}$ , моль/л	$(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$	$(3.63 \pm 0.18) \cdot 10^{-5}$	$(6.95 \pm 0.35) \cdot 10^{-6}$	$(7.91 \pm 0.40) \cdot 10^{-6}$	$(8.32 \pm 0.42) \cdot 10^{-6}$	$(4.74 \pm 0.24) \cdot 10^{-5}$
	pН	10.27	10.38	10.36	11.15	11.09	10.51
1·10 <sup>-2</sup> M	С <sub>Аs</sub> , моль/л	$(1.00 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(8.13 \pm 0.32) \cdot 10^{-4}$	$(7.24 \pm 0.29) \cdot 10^{-4}$	$(8.71 \pm 0.35) \cdot 10^{-4}$	$(1.78 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(8.91 \pm 0.36) \cdot 10^{-4}$
NaOH	$\overline{C_{U}}$ , моль/л	$(2.51 \pm 0.10) \cdot 10^{-4}$	$(3.02 \pm 0.12) \cdot 10^{-4}$	$(2.00 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$	$(1.04 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	$(8.97 \pm 0.45) \cdot 10^{-5}$	$(3.39 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$
	рН	11.34	11.55	11.45	12.78	12.66	11.57
$1.10^{-1} M$	C <sub>As</sub> , моль/л	$(7.08 \pm 0.21) \cdot 10^{-3}$	$(6.76 \pm 0.20) \cdot 10^{-3}$	$(6.03 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$	$(2.88 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	$(5.01 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	$(6.76 \pm 0.20) \cdot 10^{-3}$
NaOH	С <sub>U</sub> , моль/л	$(2.64 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$	$(2.53 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$	$(2.77 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$	$(4.34 \pm 0.22) \cdot 10^{-5}$	$(2.47 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$	$(2.01 \pm 0.10) \cdot 10^{-5}$

**Таблица 3.12.** Концентрации As(V) и U(VI) в насыщенных водных растворах соединений A<sup>I</sup>AsUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (25°C)

концентрациями фосфора (V) или мышьяка (V) в пределах погрешности эксперимента. Концентрационные кривые C<sub>U</sub>, C<sub>P</sub> (C<sub>As</sub>) и C<sub>A</sub> в этих условиях полностью совместимы, что свидетельствует о конгруэнтном переходе всех структурообразующих элементов в раствор и согласуется с классическими химическими представлениями о растворении соединений. Здесь необходимо отметить, что образование в гетерогенных системах соединений вторичного происхождения даже в небольших количествах приводит к отклонению соотношения концентраций элементов от стехиометрического и расхождению концентрационных кривых урана и пятивалентного элемента. Так, из Рисунка 3.4 видно, что образование фосфатов или арсенатов уранила как вторичных донных фаз приводит к различию в концентрациях урана с фосфором или мышьяком на 1 – 2 порядка. Расчеты показывают, что к аналогичному результату приводит и образование гидратированного оксида урана даже в количестве менее 1 % по массе (Рисунок 3.4). При этом в обоих случаях твердая фаза обогащается ураном, содержание которого в водном растворе становится заметно меньше, чем элемента В<sup>V</sup> (Таблицы 3.11 – 3.12). В щелочных средах при pH > 11, где происходит полное разрушение структуры уранофосфатов и ураноарсенатов, наблюдается наибольшая разница концентраций урана (VI) и элемента B(V). Фосфор (V) и мышьяк (V) в этих условиях полностью выщелачиваются в раствор, их концентрации достигают максимума и далее остаются неизменными. Это видно из Рисунка 3.4 и подтверждается расчетами, основанными на результатах химического анализа (Таблицы 3.11 – 3.12). Концентрация урана при этом обусловлена растворимостью образующегося ураната щелочного элемента. В кислых средах, где происходит конверсия соединений A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в уранофосфорную и ураномышьяковую кислоты, щелочной элемент также полностью переходит в раствор, его содержание в этих условиях остается постоянным и не зависит от кислотности среды. При этом концентрации урана, фосфора и мышьяка обусловлены растворимостью образующейся в кислой среде соответствующей труднорастворимой урансодержащей кислоты. Все изложенные закономерности

подтверждаются экспериментальными данными и рассчитанными на их основе кривыми растворимости и диаграммами состояния (Рисунок 3.4).

Для сравнения известных литературных данных о растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов и оценки их соответствия полученным нами данным концентрации урана и элемента B(V), приведенные в этих работах, были нанесены на рассчитанные нами зависимости. Из Рисунка 3.4 видно, что наблюдается хорошее совпадение наших результатов с данными авторов [292], которые изучали растворимость уранофосфата калия. Корректность представленных в этой работе данных обусловлена тщательностью проведенного эксперимента, включающего химический и рентгенографический анализ полученных образцов и донных фаз в исследуемых гетерогенных системах, а также подробным описанием процедуры эксперимента. В то же время наблюдается существенные различия с результатами работы [400], что, по всей вероятности, связано с использованием авторами этой работы образцов недостаточной степени чистоты. В пользу этого свидетельствуют значительные различия концентраций урана и фосфора в насыщенных водных растворах, противоречащие стехиометрии исследуемых соединений и образующихся продуктов конверсии. В целом наблюдаемое на Рисунке 3.4 хорошее совпадение экспериментальных данных и расчетных кривых, свидетельствует о корректности проведенного эксперимента и позволяет использовать предложенную на его основе математическую модель для прогнозирования состояния уранофосфатов и ураноарсенатов в гетерогенных водно-солевых системах.

Важной характеристикой труднорастворимых соединений урана является их растворимость, определяющая концентрацию вещества в его насыщенном водном растворе. Очевидно, что о растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах можно говорить лишь применительно к тем условиям, при которых они сохраняют свои физико-химические свойства, а именно, для кислотноосновных интервалов, установленных в предыдущем разделе (Таблица 3.9). Здесь отметим, что в соответствии с химической природой процесса растворения соединений A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O и разрушением их структуры при переходе в водный раствор под растворимостью будем понимать значение S, которое согласно стехиометрии исследуемых соединений численно равно концентрации основных структурообразующих элементов C<sub>U</sub>, C<sub>B</sub> и C<sub>A</sub> в насыщенном водном растворе. Данные Таблиц 3.11 – 3.12 свидетельствуют о том, что в интервале гидролитической устойчивости исследуемых соединений концентрация урана и B(V) изменяется на несколько порядков от  $10^{-7} - 10^{-6}$  моль/л в нейтральных средах до  $10^{-3} - 10^{-2}$  моль/л в кислых и щелочных растворах. При этом минимум растворимости всех соединений наблюдается в диапазоне pH 6 – 8, где ее значение изменяется несущественно.

Влияние вида элемента  $B^V$  и природы межслоевого атома на растворимость соединений  $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2 O$  хорошо прослеживается по данным Таблицы 3.13, в которой представлены расчетные значения растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов элементов первой группы Периодической системы при pH 7.

**Таблица 3.13.** Растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O в водных растворах при pH 7

Соединение	Растворимость, моль/л	Соединение	Растворимость, моль/л
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2.1.10-6	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$2.2 \cdot 10^{-5}$
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-6}$	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6.9·10 <sup>-6</sup>
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.0 \cdot 10^{-6}$	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$5.5 \cdot 10^{-6}$
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	9.8·10 <sup>-7</sup>	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1.9.10-6
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	9.5·10 <sup>-7</sup>	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1.9.10-6
CsPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	7.8.10-7	$CsAsUO_6 \cdot 2.5H_2O$	$1.7 \cdot 10^{-6}$

Из этих данных видно, что растворимость ураноарсенатов в 2 – 10 раз выше, чем соответствующих уранофосфатов. Причем эта разница наиболее заметна для соединений лития и в меньшей степени выражена для цезиевых производных. Эта же тенденция прослеживается для всего кислотно-основного интервала, в котором уранофосфаты и ураноарсенаты сохраняют свой состав и строение (Таблица 3.11 – 3.12). Растворимость как  $A^{I}PUO_{6} \cdot nH_{2}O$ , так и  $A^{I}AsUO_{6} \cdot nH_{2}O$  уменьшается в ряду:

$$Li > Na > K > NH_4 > Rb > Cs.$$

Эта зависимость хорошо согласуется с общей закономерностью увеличения химической устойчивости соединений  $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2 O$  с возрастанием радиуса атома межслоевого элемента и коррелирует с увеличением ширины кислотноосновных интервалов существования соединений в водных растворах, что подтверждает концепцию влияния размерного параметра  $A^+$  на строение и свойства исследуемых соединений. В целом весьма широкий диапазон радиусов щелочных элементов проявляется в достаточно большой разнице гидролитической устойчивости исследуемых соединений, о чем можно судить по данным о растворимости и кислотно-основным интервалам существования уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах.

### 3.2.3. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов соединений $A^{I}B^{V}UO_{6}$ nH<sub>2</sub>O ( $A^{I} - H$ , Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, $B^{V} - P$ , As)

Гетерогенные реакции в системе «А<sup>I</sup>PUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор», вызывающие разрушение структуры исследуемых уранофосфатов и ураноарсенатов и их конверсию в соединения иного состава и строения, а также, приводящие к изменению растворимости урансодержащих веществ являются следствием сложных ионно-молекулярных взаимодействий различных форм урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) в водной фазе. В этой связи для понимания химизма процесса растворения в данном разделе рассмотрен состав водных растворов в гетерогенных системах исследуемых уранофосфатов и ураноарсенатов [144, 153, 162]. Диаграммы состояния урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) в насыщенных водных растворах соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}3H_{2}O$  с  $A^{I} = Na$ , Rb;  $B^{V} = P$ , As, рассчитанные с использованием полученных в данной работе результатов и предложенного физико-химического описания, представлены на Рисунке 3.6. Они позволяют оценить состояние основных структурообразующих элементов в водных растворах, долю тех или иных ионно-молекулярных форм, преобладающих в различных интервалах рН, их влияние на состояние гетерогенной системы в целом и свидетельствуют о весьма сложном составе насыщенных водных растворов уранофосфатов и
145



**Рисунок 3.6.** Диаграммы состояния U(VI) (а) и B(V) (б) в насыщенных водных растворах соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}$  nH<sub>2</sub>O

ураноарсенатов.

В кислой среде в растворе преобладают катионные формы урана  $UO_2^{2^+}$ , фосфор (V) и мышьяк (V) при этом находятся в виде наиболее протонированных форм кислородсодержащих кислот  $H_3B^VO_4^{0}$ , что, по всей вероятности, и обусловливает вхождение в структуру уранофосфата и ураноарсената в этих условиях в качестве катионобразующей формы гидратированных ионов водорода и образование соответствующих кислот  $HB^VUO_6 \cdot 4H_2O$ . Высокая устойчивость уранофосфорного и ураномышьякового слоя обеспечивает сохранение структуры анионного слоя  $[B^VUO_6]_{\infty}^{\delta^-}$  и существование в твердой фазе соединений указанного состава, несмотря на сильнокислую среду, агрессивную и губительную для структуры многих урансодержащих соединений.

Обращает на себя внимание существование в слабокислой среде фосфатных и арсенатных комплексов уранила различного состава, которые при большой концентрации урана и элемента  $B^{V}$  приводят к образованию фосфата и арсената уранила в твердой фазе, как это наблюдается в случае соединений лития, натрия и калия (Рисунок 3.4). Как правило, мольная доля ураноарсенатных комплексов в растворах исследуемых соединений несколько больше по сравнению с уранофосфатными комплексами (Рисунок 3.6), что хорошо согласуется с составом равновесных твердых фаз, содержание арсената уранила в которых при одинаковых условиях значительно больше, чем соответствующего фосфата.

В слабокислых средах начинается гидролиз уранил-ионов, который приводит к образованию устойчивых гидроксокомплексов уранила различного состава и их преобладанию в нейтральных и щелочных растворах. Степень конденсации уранил-ионов зависит от pH среды, а также от аналитической концентрации урана (VI) в растворе, как это можно видеть из диаграмм состояния насыщенных водных растворов уранофосфатов и ураноарсенатов, различие концентрации урана в которых может достигать одного порядка. Появление в этих условиях гидроксокомплексов сложного состава является причиной образования труднорастворимых гидратированных оксидов урана (VI) и полиуранатов сложного состава и строения. При этом образование ионно-молекулярных форм урана (VI) с большой степенью конденсации, приводящих к появлению коллоидных частиц, в исследуемых системах не наблюдается, что было установлено методами нефелометрии и турбидиметрии. В сильнощелочных средах в насыщенных водных растворах преобладают неконденсированные продукты гидролиза уранил-иона с большим числом OH<sup>-</sup>, приходящихся на один  $UO_2^{2+}$ . И это находит отражение в образовании в твердой фазе кристаллического ураната постоянного состава.

Минимальная растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов наблюдается в нейтральных средах и это также хорошо согласуется с ионно-молекулярным составом насыщенных водных растворов, в которых при данных условиях одновременно преобладают наименее заряженные формы как урана (VI), так и элемента B(V), что обеспечивает наименьшее воздействие электростатических сил на полярную структуру кристаллических веществ в твердой фазе. В кислых и щелочных растворах преобладают ионные формы структурообразующих элементов с большим зарядом и это, наряду с присутствием H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>, обеспечивает увеличение растворимости исследуемых соединений.

Таким образом, ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов в исследуемых уранофосфатных и ураноарсенатных системах хорошо согласуется с процессами конверсии и растворимости кристаллических соединений. Конечно, все эти процессы, как будет показано далее, не безусловны и появление тех или иных ионно-молекулярных форм не обязательно приводит к образованию труднорастворимых соединений близкого качественного состава. Разрушение уранофосфатов и ураноарсенатов и формирование соединений вторичного происхождения - это многофакторный процесс, который зависит от устойчивости кристаллической структуры, кристаллографических и химических свойств элементов  $B^V$  и  $A^I$ и целого ряда других факторов. Однако в целом на примере рассмотренных диаграмм четко прослеживается взаимосвязь состава насыщенных водных растворов с разрушением структуры  $A^{I}B^{V}UO_{6}$  nH<sub>2</sub>O и образованием в твердой фазе соединений вторичного происхождения. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов также хорошо согласуется с изменением растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов элементов первой группы в зависимости от кислотности среды.

# 3.2.4. Исследование продуктов конверсии соединений $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$ ( $A^{I} - H$ , Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, $B^{V} - P$ , As)

Как уже было отмечено, все реакции, протекающие в водных растворах и твердых фазах в исследуемых гетерогенных системах, и компоненты в них участвующие, взаимосвязаны и объединены комплексом общих теоретических представлений о химии и физике соединений урана и других элементов, изучение которых позволяет установить причинно-следственные связи равновесий в системе  $(A^{I}B^{V}UO_{6}nH_{2}O_{(\kappa)})$  – водный раствор». Для более глубокого понимания причин и механизмов конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах в данной работе проведено всестороннее исследование соединений вторичного происхождения, включающее разработку методик синтеза фосфатов и арсенатов уранила, соединений  $HB^{V}UO_{6}nH_{2}O$ , гидратированных оксидов урана (VI), уранатов, а также изучение их состава, строения и свойств. Обсуждение результатов исследования этих соединений в данном разделе проводится в последовательности, соответствующей их появлению в твердых фазах в зависимости от кислотности раствора и начинается с кислых сред.

## 3.2.4.1.Строение и свойства уранофосфорной и ураномышьяковой кислот состава HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O

Продуктами конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов в кислых средах является уранофосфорная и ураномышьяковая кислоты. Образование соответствующих кислот, сохраняющих слоистый мотив в структуре, характерно лишь для соединений фосфора и мышьяка и не происходит в случае других исследуемых в данной работе соединений урана. Это, по всей вероятности, является следствием удачного сочетания кристаллографических характеристик и химических свойств фосфора (V) и мышьяка (V), позволяющих образовывать весьма устойчивую двумерную структуру слоя, которую не способны разрушить даже сильные минеральные кислоты, причем гидратированные ионы водорода в этом случае выступают в качестве стабилизаторов трехмерной структуры. ИК спектроскопические и кристаллографические свойства этих кислот были обсуждены нами в разделе 3.1.1. Здесь же отметим, что аналогичное слоистое строение уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов и соответствующих кислот в сочетании с наименьшим межслоевым расстоянием d<sub>002</sub> в случае последних и являются причиной конверсии A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>nH<sub>2</sub>O в HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>nH<sub>2</sub>O в кислых средах при большой концентрации ионов водорода. Наибольший интерес для решения задач, поставленных в диссертационной работе, представляет вопрос о состоянии соединений  $HB^{V}UO_{6}nH_{2}O$  в водных растворах, который и рассмотрен в данном разделе.

В целом исследование состояния уранофосфорной и ураномышьяковой кислот в водных растворах проводили по тем же направлениям, что и соответствующих соединений щелочных элементов, то есть изучали кислотно-основные интервалы существования, идентифицировали продукты конверсии, определяли растворимость и ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов [144, 153, 162]. На Рисунке 3.7 приведены диаграммы состояния твердых фаз и растворов В равновесных гетерогенных участием водных системах С HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, а также концентрационные кривые урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) в зависимости от pH среды. Соответствующие экспериментальные данные нанесены на рисунки в виде точек, а численные значения C<sub>U</sub> и C<sub>B</sub> представлены в Таблице 3.14. Проведенные исследования показали, что уранофосфорная кислота сохраняет состав и строение в растворах лишь при pH < 3, а ураномышьяковая кислота устойчива еще в более узком интервале при pH < 1.8. Эти интервалы могут варьировать в небольших пределах в зависимости от таких параметров гетерогенной системы, как масса первоначально взятой навески  $HB^{\nu}UO_{6}nH_{2}O$  и объем контактирующего с ней насыщенного раствора. Оба соединения сохраняют свою структуру в сильнокислых растворах даже при концентрации ионов водорода 1 моль/л и выше, однако, их растворимость при увеличении кислотности монотонно возрастает и достигает нескольких ммоль в литре при рН около нуля. В соответствующих интервалах кислотности исследуемые соединения растворяются конгрузнтно, а образующие их элементы U(VI) и B(V) переходят в раствор с сохранением стехиометрии твердой фазы. При увеличении рН соединения  $HB^{V}UO_{6}$  nH<sub>2</sub>O конвертируют в менее растворимые фосфаты и арсенаты уранила состава  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$  по реакции:

 $3HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O_{(\kappa)} \leftrightarrow (UO_{2})_{3}(PO_{4})_{2} \cdot mH_{2}O_{(\kappa)} + H_{2}B^{V}O_{4}^{-} + H^{+} + (12-m)H_{2}O_{-}(3.5)$ 



**Рисунок 3.7.** Состояние равновесной гетерогенной системы « $HB^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)}$  – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки);

(а) Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды (\* - HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, O – (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O);

(б) Зависимость концентрации U(VI) (♦, ◊ [400, 28], О [292, 210], × [79]) и B(V)
(▲, Δ [400]) в растворе от кислотности среды;

(в, г) – диаграммы состояния урана (VI) и B(V) в насыщенном водном растворе.

150

p	- p	= = 0 ====_2 = (= = = ; = =	~)(== =)
	Исходная твердая		
	фаза		
Растворитель	характерис-	$HPUO_6 \cdot 4H_2O$	HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O
	тика раствора		
	pH	1.10	1.20
$1 \cdot 10^{-1} M$	С <sub>в</sub> , моль/л	$(2.63 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(9.80 \pm 0.29) \cdot 10^{-3}$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> , моль/л	$(3.00 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(1.10 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$
	pH	2.07	2.09
$1 \cdot 10^{-2} M$	С <sub>в</sub> , моль/л	$(3.98 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$	$(1.67 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$
HclO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> , моль/л	$(3.02 \pm 0.10) \cdot 10^{-4}$	$(1.63 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
	pН	3.05	2.82
$1.10^{-3}$ M	С <sub>в</sub> , моль/л	$(1.21 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	$(8.91 \pm 0.36) \cdot 10^{-4}$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> , моль/л	$(3.17 \pm 0.19) \cdot 10^{-5}$	$(1.70 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$
	pН	4.01	3.06
H <sub>2</sub> O	С <sub>в</sub> , моль/л	$(2.24 \pm 0.11) \cdot 10^{-4}$	$(1.07 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$
	С <sub>U</sub> , моль/л	$(5.37 \pm 0.27) \cdot 10^{-6}$	$(7.09 \pm 0.35) \cdot 10^{-5}$
	pH	7.41	3.61
$1 \cdot 10^{-3} M$	С <sub>в</sub> , моль/л	$(3.98 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$	$(1.19 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
NaOH	С <sub>U</sub> , моль/л	$(5.21 \pm 0.36) \cdot 10^{-6}$	$(2.28 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$

**Таблица 3.14.** Концентрации урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V) насыщенных водных растворах соединений  $HB^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O(B^{V} - P, As)$  (25°C)

Обращает на себя внимание, что появление этих соединений в твердой фазе сопровождается связыванием урана в растворе в фосфатный или арсенатный нейтральный комплекс  $UO_2HB^{V}O_4^{0}$  (Рисунок 3.7.(в)) и вновь подтверждает взаимосвязь состава твердой фазы и насыщенного раствора. В результате конверсии в этих условиях равновесный раствор обогащается фосфором (V) или мышьяком (V) за счет образования хорошо растворимых кислот  $H_3B^{V}O_4^{0}$  или продуктов их диссоциации (Рисунок 3.7(д)). Это приводит к отклонению концентраций урана (VI) и B(V) в растворе от стехиометрического и расхождению концентрационных кривых  $C_U$  и  $C_B$  (Рисунок 3.7(б)). В целом концентрация урана в гетерогенной системе уменьшается с увеличением pH раствора.

На кривые растворимости, рассчитанные в нашей работе на основании экспериментальных результатов, нанесены также известные литературные значения. Исследование уранофосфорной кислоты авторами [356, 400, 79] проводилось в сильнокислой среде и в целом их данные хорошо согласуются с нашими результатами. Достаточно большое завышение концентрации фосфора (V) в работе [400] обусловлено, как уже было отмечено, использованием образцов недостаточной степени чистоты. Хочется отметить, что авторы [292] лишь упоминают о присутствии небольших количеств фосфата уранила в исследуемых равновесных твердых фазах HPUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, однако, они не уделяют достаточного внимания более детальному изучению этого вопроса. Что касается исследования ураномышьяковой кислоты, то для нее также наблюдается хорошее согласование наших результатов с данными, приведенными в [28, 210]. Однако изучение авторами этих работ растворимости HAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O только в интервале pH 2 – 3, в котором наблюдается разрушение ее структуры, на наш взгляд, не совсем корректно.

Таким образом, проведенные в данной работе исследования уранофосфорной и ураномышьяковой кислот показали, что образование  $HB^VUO_6 \cdot 4H_2O$  в качестве продуктов конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов закономерно и хорошо согласуется с их строением и устойчивостью в водных растворах.

## 3.2.4.2. Строение и свойства фосфатов и арсенатов уранила $(UO_2)_3(B^VO_4)_2\cdot nH_2O$

Фосфаты и арсенаты уранила различного состава могут образовываться в твердой фазе при контакте исследуемых соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  с водными растворами в слабокислых средах. К образованию  $(UO_{2})_{3}(B^{V}O_{4})_{2}\cdot nH_{2}O$  приводит также разрушение структуры уранофосфорной и ураномышьяковой кислот при увеличении pH водных растворов. В этой связи возникает закономерный вопрос, какие именно особенности строения и свойств фосфатов и арсенатов уранила являются причиной наблюдаемых процессов конверсии и обусловливают образование этих соединений в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах. Для ответа на этот и многие другие вопросы, связанные с состоянием соединений урана с фосфором и мышьяком в водных растворах, в данном разделе диссертации проведено комплексное исследование состава, строения и свойств соединений ( $UO_{2}$ ) $(B^{V}O_{4})_{2}\cdot nH_{2}O$  ( $B^{V} - P$ , As).

В целом фосфаты и арсенаты уранила (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (B<sup>V</sup> - P, As) известны в научной литературе в течение длительного периода времени. Так, арсенат уранила состава  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$  встречается в природе в форме минерального образования и первые сведения о нем появились еще в конце XIX века [415, 416]. Однако позже в статье [348] утверждалось, что эта информация ошибочна и трёгерит является лишь разновидностью водородного ураноспиннита или ураномышьяковой кислоты HAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. Вопрос о существовании трёгерита как индивидуальной фазы вновь обсуждался в работе [212], в которой на основании результатов химического анализа, ИК спектроскопии и визуального описания кристаллов авторы пришли к выводу, что трёгерит является индивидуальным соединением, имеющим состав  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Подтверждением этому может служить статья [319], авторы которой в гидротермальных условиях вырастили монокристаллы тетрагидрата и пентагидрата арсената уранила состава  $(UO_2)_3(AsO_4)_2·4H_2O$  и  $(UO_2)_3(AsO_4)_2·5H_2O$  и провели их рентгеноструктурное исследование. Что касается фосфатов уранила, то эти соединения также известны в литературе более чем полвека, при этом нет ни одного упоминания о существовании их в природных условиях в виде минеральных образований. Вероятно, первое наиболее полное и экспериментально обоснованное описание соединения состава  $(UO_2)_3(PO_4)_2$ ·4.8H<sub>2</sub>O как индивидуального кристаллического образования приведено в работе [121]. Известны и более ранние сообщения об этом соединении как о фосфорном аналоге трёгерита [9, 34, 48]. Однако данные, приведенные в этих публикациях, различаются количеством кристаллизационной воды и в них отсутствует достоверная информация о фазовой индивидуальности исследуемых соединений. Позже в [323] с использованием монокристалла, выращенного в гидротермальных условиях, была установлена структура соединения состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Таким образом, анализ литературы свидетельствует, что в настоящее время существование фосфатов и арсенатов уранила не ставится под сомнение, однако, среди исследователей нет единого мнения по поводу состава и строения этих соединений, не установлен весь ряд возможных кристаллогидратов

и условия их перехода друг в друга, не проводились систематические исследования строения и свойств соединений  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O(B^V - P, As)$ .

В этой связи на первом этапе исследования фосфатов и арсенатов уранила была поставлена задача получения индивидуальных соединений состава  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2$ ·nH<sub>2</sub>O (B<sup>V</sup> – P, As) с максимально возможным гидратным числом, а также высокой степенью чистоты и кристалличности. Для этого мы использовали реакцию осаждения при прямом сливании растворов нитрата уранила и соответствующей кислоты  $H_3B^VO_4^0$  в эквивалентом соотношении 3 : 2. В результате было установлено, что при этом возможно протекание двух типов реакций. В одной из них из раствора осаждается кислота  $HB^{V}UO_{6}$ ·4H<sub>2</sub>O, в другой – фосфат или арсенат уранила  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O_2$ . Обе реакции протекают конкурентно и в твердую фазу, как правило, выделяется смесь обоих соединений в различных соотношениях. Направление реакции и выход конечного продукта зависит от целого ряда факторов. Среди них кислотность среды, повышение которой приводит к образованию соответствующей кислоты. Другим фактором является температура. Её повышение способствует дегидратации и образованию фосфатов и арсенатов уранила с меньшим гидратным числом [164, 188]. По изложенным причинам синтетический трёгерит и его многоводный фосфорный аналог до настоящего времени не были получены в виде индивидуального кристаллического соединения, не содержащего каких-либо примесных фаз и их рентгенометрические данные и кристаллографические характеристики до сих пор неизвестны. На основании проведенных исследований для получения фосфата и арсената уранила с максимально возможным гидратным числом синтез проводили при температуре 15 - $20^{\circ}$ С в растворе с pH > 3, чего достигали путем уменьшения концентрации реагентов до 3·10<sup>-3</sup> моль/л и 2·10<sup>-3</sup> моль/л соответственно для UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и H<sub>3</sub>B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>. Подробно методика синтеза изложена в наших работах [164, 188]. Рентгенографические характеристики полученных соединений представлены в Таблице 3.15, а результаты химического анализа приведены в Таблице 3.16.

**Таблица 3.15.** Рентгенографические данные синтетических фосфатов и арсенатов уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO	4)2·8H2O	$(UO_2)_3(PO_$	$O_4)_2 \cdot 6H_2O$	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (PO	$O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$(UO_2)_3(PO_$	$O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$(UO_2)_3(1)$	$PO_4)_2$	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (As	$(O_4)_2$	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (As	$(O_4)_2 \cdot 4H_2$	(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (As	$O_4)_2$	$(UO_2)_3(A)$	$AsO_4)_2$
						[323]				·12H <sub>2</sub> O		0		·4H <sub>2</sub> O [31	9]		
d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	d, Å	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %
11.0513	100	9.0620	67	10.2816	8	10.285	5	7.0924	6	11.0789	70	10.6169	9	10.6174	17	7.2903	6
8.9522	14	5.2461	22	8.4410	47	8.412	37	6.2545	25	8.8099	5	8.7820	80	8.7822	100	6.3256	26
6.8837	18	4.5246	100	5.7985	3	5.781	2	5.2094	100	7.0699	8	5.9694	22	5.9758	25	5.2647	100
5.5529	71	3.7510	15	5.1852	56	5.169	78	4.7907	14	6.3527	7			5.9317	27	4.7754	5
4.8373	25	3.3886	19	5.0108	5	5.024	6	4.4571	6	5.6730	100	5.3789	46	5.4382	47	3.7064	4
4.5847	33	3.0020	29	4.8062	7	-	-	3.5617	11	5.0108	9			5.3087	40	3.6362	7
4.0916	24	2.8702	30	4.2422	100	4.228	100	3.4610	13	4.7200	14	4.3912	100	4.3911	77	3.4957	12
3.7200	77	2.6099	13	4.1791	16	-	-	3.1339	5	4.5894	15			4.3289	21	3.2204	3
3.4374	18	2.4513	12	3.6245	3	3.615	3	2.9612	3	4.1752	17			4.2627	21	2.8156	4
3.2903	25	2.2168	11	3.2903	17	3.279	18	2.8542	3	3.5367	40	3.5758	41	3.5760	50	2.0204	3
2.9440	24	2.1941	15	3.0583	5	3.054	9	2.7304	7	3.5120	37			3.4217	10		
2.6458	15	2.0895	13	2.9747	10	2.967	4	2.0822	3	3.2643	35			3.3806	10		
2.5259	13	1.9561	11	2.7096	2	2.718	3	1.8533	3	3.1933	32	3.3119	27	3.3120	36		
2.3313	15	1.8193	13	2.5095	6	2.502	3	1.7848	3	2.7632	7	3.0675	59	3.0674	64		
2.1729	20	1.7021	9	2.4384	8	2.433	7			2.4774	9	2.9158	11	2.9163	20		
2.0740	17	1.6156	8	2.2594	7	2.256	6			2.4436	7			2.8758	16		
1.8561	18			1.8704	8	1.862	22			2.2780	25	2.7729	16	2.7728	21		
1.7127	15									2.2626	31			2.5416	15		
1.5876	13									2.0969	8			2.4885	13		

Coommonuo	UO <sub>3</sub> , N	ласс %	$B_{2}^{V}O_{5},$	масс %	Н₂О, масс %				
Соединение	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	ВЫЧ.			
$(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	74.87	75.00	12.32	12.41	12.46	12.59			
$(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	77.35	77.44	12.73	12.81	9.69	9.75			
$(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	79.89	80.04	13.19	13.24	6.63	6.72			
$(UO_2)_3(PO_4)_2$	85.69	85.80	14.13	14.20	-	-			
$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	65.51	65.80	17.49	17.64	16.37	16.56			
$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	73.81	73.96	19.68	19.83	6.17	6.21			
$(UO_2)_3(AsO_4)_2$	78.71	78.86	21.03	21.14	-	-			

**Таблица 3.16.** Результаты химического анализа (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

Проведенные исследования показывают, что полученные соединения представляют собой  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  и  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Каждое из них индивидуально как кристаллическая фаза и воспроизводится при повторных синтезах с одинаковым набором межплоскостных расстояний. Интенсивный максимум отражения в области углов 20 при 8.00 и 7.98 для  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  и  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$  указывает на то, что кристаллическая решетка этих соединений имеет слоистое строение с весьма значительным межслоевым расстоянием 11.051 Å и 11.079 Å, допускающим возможность образования фосфата и арсената уранила с максимальным гидратным числом.

Для получения более подробной информации о строении синтезированных соединений (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O проведено их ИК спектроскопическое исследование [164, 188]. Отнесение полос представлено в Таблице 3.17. ИК спектры фосфата и арсената уранила весьма характеристичны. В них хорошо выражены групповые колебания молекулярной H<sub>2</sub>O, фосфатного или арсенатного тетраэдра  $B^{V}O_{4}^{3}$ · и уранильной группы UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Колебания H<sub>2</sub>O осложнены различными видами взаимодействия в структуре соединений, включающими неодинаковые по энергии H-связи, координацию U(VI) – OH<sub>2</sub>, вандерваальсовы взаимодействия. На это же указывает весьма интенсивные полосы  $\delta$ (H<sub>2</sub>O), разделенные на составляющие вследствие образования различных по энергии H-связей. Средние по интенсивности, но хорошо разрешенные полосы  $v_s$  и  $v_{as}$  в интервале 3500 – 3600 см<sup>-1</sup> являются свидетельством того, что часть молекул H<sub>2</sub>O изолирована и не принимает участия в образовании H-связей [213]. В ИК спектре наблюдается не идентифицированная нами группа мало интенсивных, но хорошо разрешенных по-

	Частота колебаний, см <sup>-1</sup>									
Отнесение		B <sup>V</sup> - P		B <sup>V</sup>	- As					
полос	n = 8	n = 6	n = 4	n = 12	n = 4					
$v_{as}(H_2O)$	3586 cp	3580 cp	3579 ср	3582 cp	3591 cp 3552 cp					
$\nu_{s}(H_{2}O)$	3515 cp	3514 cp	3510 cp	3560 ср						
v(H <sub>2</sub> O)	3423 cp 3358 cp 3249 cp	3401 cp 3337 cp 3239 cp	3392 cp 3311 cp 3231 cp	3360 cp 3200 cp						
δ (H <sub>2</sub> O)	1605 пл 1621 ос 1643 пл 1685 ср	1602 пл 1621 ос 1642 пл 1684 ср	1601 пл 1619 с 1642 пл 1684 ср	1634 cp 1612 cp	1615 cp					
$\mathbf{v}_{\mathrm{as}}(U^{VI} \cdots O)$	933 c 932 c	940 с 938 с	949 с 940 с	948 cp 934 cp	945 cp 938 cp					
$v_{s}(U^{VI} \cdots O)$	853 c	853 c	853 c							
$\pi_{(} \ U {-}{-} 0 \stackrel{\checkmark H}{\searrow}_{H})$	729 ср	730 cp	730 c							
$\delta($ $U^{VI} \cdot O^{H}_{H})$				1162 сл 1126 сл 1060 сл	1163 сл 1127 сл 1031 сл					
ν (B <sup>V</sup> O <sub>4</sub> )	1146 c 1123 c 1074 c 999 cp	1145 c 1122 c 1073 c 1000 cp	1145 c 1123 c 1074 c 1000 cp	887 c 856 c 818 c 752 c	890 c 877 c 817 c 760 c					
$\delta \left( B^{V}O_{4} ight)$	629 c 536 c	629 c 537 c	629 c 537 c	495 cp 403 cp	487 ср менее 400 ср					

**Таблица 3.17.** Отнесение полос в ИК спектрах синтетических фосфатов и арсенатов уранила состава  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$  [164, 188]

лос 1060, 1126, 1162 см<sup>-1</sup>, которые могли бы принадлежать деформационным колебаниям H<sub>2</sub>O, составляющим координационное окружение урана типа:

Аналогичные проявления координационного взаимодействия  $H_2O$  мы наблюдали ранее в уранофосфатах и ураноарсенатах f- элементов. Полосы валентных колебаний  $v(B^V-O)$  хорошо выражены и разделены на составляющие, указывая на весьма низкую симметрию фосфатного и арсенатного тетраэдра, образованного различными по длине связями  $B^V - O$ . Валентные колебания уранильной группы представлены двумя полосами, что может быть обусловлено наличием в структу-

ре  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  и  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$  двух типов полиэдров урана различной симметрии. Таким образом, рассмотренные результаты свидетельствуют о том, что синтезированные соединения являются индивидуальными кристаллическими фазами с большим межслоевым расстоянием, что допускает включение в межслоевое пространство значительного количества молекул H<sub>2</sub>O.

Более подробная информация о строении фосфата и арсената уранила с максимальным содержанием кристаллизационной воды может быть получена при анализе термографических результатов. На Рисунке 3.8 приведены термограммы  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  и  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , из анализа которых следует, что единственным видом температурных превращений изучаемых соединений в интервале температур 20 – 800°C, является дегидратация. При этом общее количество



Рисунок 3.8. Термограммы соединений  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$ 

удаляемой H<sub>2</sub>O (кривая TГ) соответствует представленным в Таблице 3.16 результатам химического анализа. Дегидратация протекает постадийно и эндотермически. Первый эндоэффект на кривой ДТА (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O в интервале 38 – 121°С весьма значителен по величине и соответствует удалению 4 молекул H<sub>2</sub>O. Однако этот эффект неоднороден и имеет выраженный перегиб при 71°C как на кривой ДТА, так и на кривой ТГ, который соответствует отщеплению двух молекул воды и образованию в указанном интервале температур гексагидрата состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Кристаллическая решетка гексагидрата также имеет слоистое строение, но с меньшей величиной межслоевого расстояния d = 9.062 Å (Таблица 3.15). Постадийная дегидратация окта-, а затем и гексагидрата приводит к образованию выше 121°С кристаллической фазы состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Дегидратация (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O также приводит к образованию при 180°C тетрагидрата (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Несмотря на сложный вид эндоэффекта на кривой ДТА образование какой-либо третьей фазы в интервале температур 50 - 200°С нами не обнаружено, а перегибы на кривой обусловлены только различиями в энергии связи молекул воды в структуре (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. Результаты химирентгенографического анализа ческого продуктов И дегидратации (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O и (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (Таблицы 3.15 – 3.16) свидетельствуют, что образующиеся тетрагидраты являются полными аналогами известных в литературе соединений  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , строение которых рассмотрено в статьях [319, 323]. В соответствии с полученными в этих работах данными тетрагидраты имеют слоистое строение. Основу их структуры составляют слои вида  $[B^{V}UO_{6}]_{2\infty}^{\delta}$ , образованные пентагональными бипирамидами UO<sub>7</sub>, связанными между собой по общему ребру в бесконечные цепи. Последние объединены в слои тетраэдрами В<sup>V</sup>O<sub>4</sub><sup>3-</sup>, а слои жестко связаны между собой в трёхмерный кристалл пентагональными бипирамидами UO<sub>7</sub> второго типа. Противолежащие слои типа [B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>]<sub>20</sub><sup>6-</sup> прочно связаны между собой ковалентными связями, образующими цепочки (O<sub>3</sub>)B<sup>V</sup>-O-U(O<sub>5</sub>)-O-B<sup>V</sup>(O<sub>3</sub>). Длина таких цепочек определяет величину межслоевого расстояния, равную 8.412 Å и 8.782 Å для фосфата и арсената уранила, соответственно. Этой длины недостаточно для аналогичного связывания противолежащих слоев в многоводных кристаллогидратах, расположенных на расстоянии 11.051 Å и 11.079 Å (Таблица 3.15). Поэтому связывание слоёв в трёгерите и его фосфорном аналоге не является жестким и осуществляется за счет системы Н-связей, образуемых молекулами Н<sub>2</sub>О, составляющими координационное окружение межслоевых атомов урана (VI). Рассмотренный механизм дегидратации предполагает аналогичную структуру слоя и форму координационных полиэдров урана и элемента B(V) в кристаллогидратах с разным гидратным числом. Сравнение ИК спектров этих соединений (Таблица 3.17) подтверждает, что в них нет принципиальных различий. Переход (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O в (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$  в  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$  сопровождается исчезновением в спектре широких полос v(H<sub>2</sub>O) в области 3200 – 3400 см<sup>-1</sup> и сохранением лишь одной полосы  $\delta(H_2O)$ , что указывает на отсутствие в тетрагидрате системы H-связей. Остальные характеристические колебания молекулярной H<sub>2</sub>O, тетраэдров В<sup>V</sup>O<sub>4</sub> и уранильных групп не меняются. Поскольку, согласно [319, 323], три молекулы H<sub>2</sub>O в (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O исчерпывают координационные возможности межслоевых атомов U(VI) в его пентагональной бипирамиде, а четвертая молекула H<sub>2</sub>O находится в цеолитоподобных полостях, изолирована и слабо связана со структурой соединения, то при записи термограммы в динамическом режиме она легко удаляется на первых этапах дегидратации фосфатов и арсенатов уранила с максимальным гидратным числом. Удаление молекул H<sub>2</sub>O, составляющих координационное окружение урана (VI), протекает в два этапа. Им соответствуют два изолированных эндоэффекта на кривой ДТА. Процесс дегидратации на этой стадии протекает обратимо и при контакте с атмосферной влагой безводное соединение  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2$  образует тетрагидрат  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2$ ·4H<sub>2</sub>O известного состава и строения [319, 323]. Представленные на Рисунке 3.8 термограммы тетрагидратов соответствуют изложенным представлениям о механизме их последовательной дегидратации.

Таким образом, синтезированы фосфаты и арсенаты уранила состава  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O_1$  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O_1$  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O_1$  $(UO_2)_3(PO_4)_2$ (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в виде индивидуальных кристаллических соединений и проведено исследование их строения. Показано, что по принципам компоновки основных координационных полиэдров фосфора, мышьяка и урана данные соединения относятся к многочисленному семейству производных урана (VI) со слоистым типом кристаллической решетки. В структу- $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O_5$ соединений так же pe как И В исследованных  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}$  пH<sub>2</sub>O, слои вида  $[B^{V}UO_{6}]_{2\infty}^{\delta}$  объединены в трехмерную решетку посредством межслоевого катиона, роль которого в этом случае выполняет уран (VI). Однако, в отличие от уранофосфатов и ураноарсенатов, в которых уран проявляет шестерную координацию и формирует в структуре квадратную бипирамиду, для фосфатов и арсенатов уранила характерна семерная координация и образование полиэдров урана в виде пентагональных бипирамид. Это свидетельствует о различном устройстве слоев  $[B^V UO_6]_{2\infty}^{\delta}$  в соединениях  $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2 O$  и (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и может осложнять процесс конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов в гетерогенных водно-солевых системах, приводящий к образованию фосфатов и арсенатов уранила в слабокислых средах. Полученные экспериментальные данные в целом согласуются с этими выводами.

На следующем этапе работы исследовано состояние фосфатов и арсенатов уранила в водных растворах [94]. Проведенные исследования гетерогенных систем « $(UO_2)_3(B^VO_4)_2$ ·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» показали, что фосфаты и арсенаты уранила характеризуются различной химической устойчивостью. В целом фосфаты уранила более устойчивы по сравнению с арсенатами уранила, что проявляется в более широких кислотно-основных интервалах существования фосфатов и в их меньшей растворимости. Различие В поведении  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ И (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O в большей степени характерно для кристаллогидратов с минимальным содержанием кристаллизационной воды. Так, фосфат уранила (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O сохраняет свою структуру при контакте с водными растворами



**Рисунок 3.9.** Кислотно-основные области существования фосфатов (а) и арсенатов (б) уранила и продуктов их конверсии

в широком интервале pH от 1.5 до 9. Арсенат уранила  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$  менее устойчив. Он имеет весьма узкие кислотные границы существования в интервале pH 1.8 – 2 и уже при pH 2 и выше конвертирует в  $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Это видно из Рисунка 3.9, на котором представлены кислотно-основные границы конверсии исходных соединений и равновесных донных фаз в системе  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)} - H_2O$ ». В кислых средах при pH 1.5 – 1.8 и ниже фосфаты и арсенаты уранила превращаются в уранофосфорную и ураномышьяковую кислоту состава HPUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O и HAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O по реакции:

 $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + 2H^+ \leftrightarrow 2HB^VUO_6 \cdot 4H_2O_{(\kappa)} + UO_2^{2+} + (n-8)H_2O$ . (3.6) При взаимодействии  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$  с водными растворами гидроксидов щелочных элементов (pH > 8.5) происходит их трансформация в аморфизированные гидраты оксидов урана (VI), не содержащие фосфора или мышьяка, по реакции:

 $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + 4NaOH \leftrightarrow$ 

$$\leftrightarrow 3UO_3 \cdot xH_2O_{(aM)} + 2Na_2HB^VO_4 + (n-3x+1)H_2O \qquad (3.7).$$

Появление этих гидратированных аморфных донных фаз установлено нами методом рентгенофазового анализа образцов оксидов урана (VI), прокаленных до кристаллического состояния, а идентификация всех представленных на Рисунке 3.9 фаз основана на полном совпадении их рентгенометрических данных с набором рентгеновских максимумов отражения уранофосфорной и ураномышьяковой кислоты [205], фосфатов и арсенатов уранила [319, 323], оксидов урана [96] и диуранатов [53].

Так же как и в случае уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов в зависимости от кислотности среды изменяется не только состав и строение твердой фазы в системе « $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)}$  – водный раствор», но и концентрации основных структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах и их ионно-молекулярные формы. Подробно экспериментальные данные о растворимости представлены и обсуждены в нашей работе [94]. Здесь же отметим, что разрушение структуры фосфатов и арсенатов уранила в водных растворах и их конверсия в другие соединения сопровождается нарушением стехиометрического соотношения урана (VI) и элемента B(V) в растворе, а также образованием значительных количеств  $UO_2^{2^+}$  и  $H_3B^VO_4$  в сильнокислых средах при pH < 2 и преобладанием различных устойчивых гидроксокомплексов уранила в щелочных растворах при pH > 8.

Растворимость фосфатов и арсенатов уранила S изменяется в зависимости от pH на несколько порядков, от  $10^{-7} - 10^{-6}$  моль/л в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах до  $10^{-5} - 10^{-4}$  моль/л в кислых растворах, как это видно из Рисунка 3.10, на котором представлены расчетные кривые и экспериментальные значения растворимости наиболее устойчивых в водных растворах кристаллогидратов (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O. Минимум растворимости наблюдается при pH около 6. При одинаковой кислотности растворимость фосфата уранила ниже, чем соответствующего арсената. Данные растворимости (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O хорошо согласуются с результатами, приведенными в [363].

Представленные в Таблице 3.18. численные значения S фосфатов и арсенатов уранила свидетельствуют о том, что их растворимость соизмерима, а в некоторых случаях даже ниже растворимости исследуемых уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов, что, по всей вероятности, наряду со слоистым ти-



**Рисунок 3.10.** Расчетные кривые растворимости (сплошные линии) и экспериментальные значения растворимости (точки) соединений « $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O B^V - P$  (а, ромб);  $B^V - As$  (б, треугольник)

**Таблица 3.18.** Растворимость фосфатов и арсенатов уранила в водных растворах HClO<sub>4</sub>

(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (F	°O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·12H <sub>2</sub> O				
рН	S	pН	S			
1.86	$(1.82\pm0.10)\cdot10^{-4}$	2.28	$(3.01\pm0.19)\cdot10^{-4}$			
2.21	$(6.84 \pm 0.48) \cdot 10^{-5}$	2.98	$(6.25\pm0.59)\cdot10^{-5}$			
3.14	$(6.32\pm0.56)\cdot10^{-6}$	3.30	$(2.79\pm0.22)\cdot10^{-5}$			
3.80	$(1.55\pm0.28)\cdot10^{-6}$	3.95	$(7.01\pm0.71)\cdot10^{-6}$			
4.90	$(2.55\pm0.70)\cdot10^{-7}$	4.60	$(2.14\pm0.31)\cdot10^{-6}$			
5.20	$(2.32\pm0.96)\cdot10^{-7}$	5.54	$(1.40\pm0.23)\cdot10^{-6}$			
5.54	$(2.24\pm0.57)\cdot10^{-7}$	6.20	$(1.12\pm0.21)\cdot10^{-6}$			
6.10	$(2.35\pm0.59)\cdot10^{-7}$					
6.80	$(3.64 \pm 0.66) \cdot 10^{-7}$					

пом структуры, и является причиной частичной конверсии некоторых соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  в  $(UO_{2})_{3}(B^{V}O_{4})_{2}\cdot nH_{2}O$  в слабокислых растворах.

Таким образом, проведено исследование состава, строения и свойств фосфатов и арсенатов уранила с различным содержанием кристаллизационной воды и установлены возможные причины их образования в качестве соединений вторичного происхождения в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов.

#### 3.2.4.3. Строение и свойства гидратированных оксидов урана (VI)

Гидратированные оксиды урана (VI) являются наиболее важным звеном в генезисе зарождения и формирования различных урановых минералов [238, 242, 382] и могут образовываться в качестве соединений вторичного происхождения в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов и других соединений урана. Среди гидратированных оксидов урана (VI) в настоящее время известны  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации гидроксида уранила UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) [263, 392, 393], установлена структура скупита  $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$  (UO<sub>3</sub> 2.25H<sub>2</sub>O) [262] и метаскупита [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> (UO<sub>3</sub> 2H<sub>2</sub>O) [374, 411], имеется информация о существовании продуктов более глубокой дегидратации скупита, соответствующих составу UO<sub>3</sub> nH<sub>2</sub>O, где 1 < n < 2 [382]. Все приведенные выше соединения являются индивидуальными кристаллическими фазами и имеют слоистое строение. Слои образованы кислородными полиэдрами урана (VI) различной координации, имеют в своем составе U – OH группы и в целом электронейтральны. В α-, β- и γ-гидроксидах уранила состава UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> слои связаны между собой водородными связями, сформированными ОН-группами противолежащих слоев, а в скупите и метаскупите в образовании межслоевых Н-связей принимают участие молекулы H<sub>2</sub>O. Таким образом, все соединения, относящиеся к гидратам оксида урана (VI) состава  $UO_3 \cdot nH_2O$ , весьма близки друг другу по функциональному составу и строению, поскольку включают набор аналогичных элементов структуры в форме уран-кислородных полиэдров, гидроксидных групп и в ряде случаев молекулярной воды. Среди гидратов состава UO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O наиболее интересен для изучения скупит. Как индивидуальное минеральное образование он впервые был описан в работе [411], а его формульная единица в виде UO<sub>3</sub> 2.25H<sub>2</sub>O наиболее полно соответствующем химическому составу, установлена автором работы [374], именем которого этот минерал назван. Несмотря на многолетнюю историю изучения, структура скупита установлена лишь в 1996 году [263]. Представленная в этой работе информация показывает, что скупит содержит весь набор функциональных групп (UO<sub>7</sub>, UOH, H<sub>2</sub>O), необходимых для формирования любого из представителей гидратированных оксидов урана (VI). Установлению химической природы и функциональных различий воды в составе скупита, исследованию процессов превращения скупита в другие гидратированные формы оксида урана (VI), оценке возможности его образования в гетерогенных водно-солевых растворах различных соединений урана посвящен нижеследующий раздел диссертационной работы.

Для получения синтетического скупита достаточной степени чистоты и кристалличности была разработана методика, заключающаяся в гидратации на паровой бане свежеприготовленного оксида урана (VI), полученного прокаливанием пероксида UO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Особенности синтеза и условия получения гидратированного оксида урана изложены в нашей статье [96]. Приведенные в Таблице 3.19 результаты химического анализа показывают, что полученное соединение по своему составу является синтетическим аналогом природного минерала скупита. Подтверждением химической индивидуальности и фазовой идентичности полученных нами образцов и минерала скупита является подобие представленных в Таблице 3.20 рентгенографических данных.

**Таблица 3.19.** Результаты химического анализа гидратированных оксидов урана (VI) состава UO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O

Coorrespondence	UO <sub>3</sub> , N	масс. %	Н₂О, масс. %			
Соединение	найд.	выч.	найд.	выч.		
UO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> .25H <sub>2</sub> O (скупит)	87.38	87.60	12.11	12.40		
UO <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O (метаскупит)	88.02	88.82	10.76	11.18		
UO <sub>3</sub> <sup>·</sup> H <sub>2</sub> O (α-гидроксид уранила)	93.77	94.08	5.95	5.92		

ИК спектроскопическое исследование позволило получить детализированную информацию о состоянии воды и гидроксидных групп в структуре скупита. Его ИК спектр весьма характеристичен и в нем представлены три группы полос поглощения: молекулярной H<sub>2</sub>O, групп UOH и уранильных связей. Для молекул H<sub>2</sub>O в газовой фазе, не участвующих в образовании каких-либо связей, характерна многократно описанная в литературе полоса деформационных колебаний при

### Таблица 3.20. Рентгенометрические характеристики гидратированных оксидов урана (VI) в сравнении с литературными

#### данными

$[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$				$[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{10}$					α-UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>					
	скупит				метаскупит					α-гидроксид уранила				
наши да	нные	ЛИТ.	данные		наши да	нные	лит.	данные		наши да	нные	ЛИТ.	данные	
		[392]		hkl			[392]	-	hkl			[393]	_	hkl
d, нм	I, %	d, нм	I, %		d, нм	I, %	d, нм	I, %		d, нм	I, %	d, нм	I, %	
7.361	85	7.363	45	002	7.366	100	7.366	100	002	4.125	39	4.126	36	021
6.103	6	6.104	4	112						3.407	8	3.406	5	111
6.015	7	6.017	4	211	5.913	5	5.914	3	211	2.581	100	2.583	100	112
3.683	15	3.683	10	004	3.685	18	3.684	14	004	2.574	15	2.576	12	040
3.625	8	3.624	9	240	3.587	29	3.588	25	240	2.409	5	2.411	3	041
3.581	8	3.580	5	400	3.499	14	3.500	11	400	2.120	27	2.121	24	200
3.537	13	3.537	7	142						2.107	22	2.108	17	132
3.250	24	3.252	19	242	3.225	37	3.226	33	242	1.978	17	1.977	13	113
3.196		3.195	10	151	3.160	18	3.160	15	402	1.884	10	1.886	6	221
2.899	23	2.901	21	342						1.790	6	1.789	3	151
2.775	29	2.776	24	511						1.715	11	1.717	8	004
2.584	89	2.584	100	244	2.571	15	2.570	13	244	1.638	8	1.638	6	240
2.571	64	2.570	55	404	2.536	21	2.536	6	404					
2.547	59	2.547	55	522										
2.457	16	2.457	12	006	2.453	5	2.455	3	006					
2.334	15	2.336	21	611										
2.323	57	2.325	49	126										
2.297	54	2.297	42	362										
2.251	23	2.251	20	271										
		2.184	13	461										
		2.102	23	080	2.088	3	2.089	2	080					
		2.077	45	640	2.033	3	2.036	2	640					
					2.025	5								



Рисунок 3.11. ИК спектры соединений  $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$  (a),  $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}](H_2O)_{12}$  (б) и  $\alpha$ -UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (в)

1595 см<sup>-1</sup> [213]. Эта полоса является своеобразным индикатором молекулярной индивидуальности воды, поскольку участие H<sub>2</sub>O в образовании связей приводит к ее деформации и смещению этой полосы в область больших или меньших волновых чисел. В структуре скупита по данным [263] вся вода расположена между слоями  $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}]_{2\infty}^0$  и осуществляет их связывание. Анализ представленного на Рисунке 3.11(а) ИК спектра показывает, что молекулы H<sub>2</sub>O в скупите образуют два вида H-связей. В одном из них в результате взаимодействия молекул H<sub>2</sub>O между собой по схеме



отмеченное стрелками смещение электронной плотности вдоль водородного мостика приводит к увеличению валентного угла α и появлению в ИК спектре полосы деформационных колебаний H<sub>2</sub>O при 1618 см<sup>-1</sup>. В образовании второго вида H-связей принимают участие межслоевые молекулы H<sub>2</sub>O и гидроксидные группы UOH, входящие в структуру слоя. В этом случае взаимодействие по схеме

$$UO-H\cdots O H H$$

вследствие невысокой в сравнении с атомом водорода ( $\chi_H = 2.2$ ) электроотрицательностью (по Полингу [253]) урана ( $\chi_U = 1.7$ ) не приводит к столь заметному смещению электронной плотности от атома кислорода молекулярной H<sub>2</sub>O. В результате валентный угол  $\alpha$  уменьшается и в ИК спектре появляется вторая полоса деформационных колебаний H<sub>2</sub>O при 1586 см<sup>-1</sup>. Соответствующие этим видам молекулярной H<sub>2</sub>O полосы валентных колебаний разделены на v<sub>s</sub> и v<sub>as</sub> лишь частично и расположены при 3537 и 3589 см<sup>-1</sup> соответственно.

Вторая группа полос поглощения характеризует строение гидроксидных групп, входящих в структуру скупита. Среди них полоса валентных колебаний UO – Н хорошо сформирована, интенсивна и расположена в спектре при 3356 см<sup>-1</sup>. Соответствующая ей полоса деформационных колебаний UOH может быть отнесена к интенсивному максимуму поглощения при 997 см<sup>-1</sup>. Учитывая отсутствие в этой области спектра каких-либо других полос поглощения, данное отнесение при столь значительной приведенной массе колебательного комплекса UOH вполне вероятно. Подтверждением этому может служить приведенный в [15] анализ колебаний UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> групп для большого числа соединений урана (VI), среди которых полосы поглощения в области 1000 см<sup>-1</sup> не встречаются. Ближайшая к этому колебанию полоса при 956 см<sup>-1</sup> весьма характеристична, интенсивна и относится к антисимметричному валентному колебанию уранильной группы. Для пентагонально-бипирамидального полиэдра урана (VI) в скупите при средней длине связи U – О в его уранильной группе, по данным [263] равной 1.78 Å, такое отнесение находится в хорошем соответствии с результатами других исследований, приведенных в монографии [15]. Полосы деформационных колебаний UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> по данным той же работы активны в ИК диапазоне, но лежат в области 200 – 250 см<sup>-1</sup> и нами не рассматриваются. По рентгеноструктурным данным [263] 2 молекулы H<sub>2</sub>O из 12 в формульной единице скупита (UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> занимают особое положение. Они независимы от других межслоевых молекул  $H_2O$ и их роль сводится к участию в связывании противолежащих слоев  $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}]_{2\infty}^0$  с помощью весьма слабых H-связей длиной 3.2 – 3.3 Å. В результате при нагревании до температуры 80 –116°C скупит переходит в метаскупит с выделением двух наименее прочно связанных молекул  $H_2O$ . Сравнение обеих фаз, приведенное в [262], показывает, что при дегидратации структура слоя сохраняется и происходит лишь незначительное перераспределение межслоевых H-связей. Поэтому ИК спектр метаскупита отличается от спектра скупита только небольшим уширением полос поглощения  $H_2O$  в области валентных и деформационных колебаний из-за несовершенства структуры.

В научной литературе известны случаи представления гидратированных оксидов урана (VI) в виде урановой кислоты H<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> или ее разновидностей [103, 257, 383]. Такая форма записи предполагает наличие в структуре соединения водорода в какой-либо степени протонирования. Проявление кислотных функций в присутствии молекулярной H<sub>2</sub>O, как правило, сопровождается образованием комплекса гидроксония [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sup>q+</sup>, где 0 < q ≤ 1, и смещением соответствующей ему полосы деформационных колебаний в область 1700 см<sup>-1</sup>. Однако в представленных на Рисунке 3.11 ИК спектрах скупита, метаскупита и α-гидроксида уранила в этой области какие-либо полосы поглощения отсутствуют.

Информация о строении скупита, его фазовых превращениях и термической устойчивости дополнена нами при анализе термографических результатов. На Рисунке 3.12 приведена термограмма [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> в виде кривых ДТА, ТГ и Т, записанных при скорости подъема температуры 10 град/мин. Первый эндоэффект на кривой ДТА и убыль массы в интервале температур 80 – 116°C соответствуют удалению двух молекул H<sub>2</sub>O на формульную единицу скупита. Образующаяся при этом кристаллическая фаза стабильна при комнатной температуре, имеет состав [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> и по набору рентгенометрических данных, приведенных в Таблице 3.20, идентична метаскупиту. Второй эндоэффект в интервале температур 118 – 156°C соответствует одностадийному процессу термо-



Рисунок 3.12. Термограмма соединения [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>

распада метаскупита поскольку кривая ДТА в этой области температур не имеет каких-либо перегибов и составляющих. Убыль массы в соответствии с кривой ТГ эквивалентна удалению только части межслоевых молекул H<sub>2</sub>O и может быть представлена в виде следующей схемы:

$$[(UO_{2})_{8}O_{2}(OH)_{12}](H_{2}O)_{10} \xrightarrow{118-156^{\circ}C} [(UO_{2})_{8}O_{2}(OH)_{12}](H_{2}O)_{2}.$$
(3.8)

Однако продукт дегидратации состава [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> не может быть выделен и идентифицирован в виде индивидуального соединения, поскольку две молекулы H<sub>2</sub>O на формульную единицу недостаточны для связывания слоев [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>0</sup><sub>2∞</sub> в трехмерное устойчивое образование. В промежуточной области значений 2 < n ≤ 10 соединение [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> следует рассматривать как кристаллическую фазу переменного состава, относящуюся к классу твердых растворов с различным содержанием молекулярной воды. Продукт дегидратации при достижении состава [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, что равнозначно UO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, изомеризуется в кристаллическое соединение, являющееся α-модификацией гидроксида уранила α-UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Его рентгенографические характеристики приведены в Таблице 3.20 в сравнении с литературными данными [392]. ИК спектр  $\alpha$ -UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (Рисунок 3.11) информативен и соответствует функциональному составу и строению данного соединения. Полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям гидроксидных групп UO – H, расположена при 3340 см<sup>-1</sup>, что мало отличается от аналогичной полосы в скупите. Она не имеет расщеплений и перегибов. Это свидетельствует о равноценности всех гидроксидных групп в структуре α-UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Соответствующая полоса деформационных колебаний UOH имеет значение 970 см<sup>-1</sup>. В процессе изомеризации дегидратированного скупита в α-гидроксид уранила координационное окружение урана (VI) изменяется от пентагональной до гексагональной бипирамиды. Этот переход сопровождается смещением полосы валентных колебаний уранильной группы UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> в характерную для восьмерной координации урана область 882 см<sup>-1</sup>. Поскольку в процессе дегидратации скупит превращается в метаскупит и далее трансформируется в α-гидроксид уранила, третий эндоэффект на кривой ДТА и соответствующая ему убыль массы в интервале 289 - 361°С относятся к реакции конденсации гидроксидных групп в α-UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> и образованию оксида урана UO<sub>3</sub>. Данный оксид выше 500°С разлагается до оксида U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Таким образом, синтезированы и исследованы гидратированные оксиды урана (VI) в виде различных индивидуальных кристаллических соединений. Среди них скупит и метаскупит состава  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  и  $UO_3 \cdot 2H_2O$  соответственно, а также гидроксид уранила  $UO_2(OH)_2$ . Показано, что данные соединения содержат набор аналогичных элементов структуры в виде молекулярной  $H_2O$ , гидроксидных и уранильных групп, уран-кислородных полиэдров. Установлено, что различное сочетание данных структурных элементов является причиной многообразия химических форм существования гидратированных оксидов урана (VI) состава  $UO_3 \cdot nH_2O$ .

Из всех рассмотренных в данном разделе соединений урана (VI) в гетерогенных водно-солевых системах наиболее вероятно образование гидратированного оксида урана с максимальным гидратным числом UO<sub>3</sub>·2.25H<sub>2</sub>O, являющегося аналогом известного минерала скупита. Для того чтобы оценить возможность и прогнозировать образование этого соединения в системах уранофосфатов и ураноарсенатов в данной работе проведено исследование состояния синтетического аналога скупита в водных растворах. В литературе неоднократно обсуждался вопрос о растворимости гидратированных оксидов урана (VI) [237, 280, 307, 336, 337]. Однако данные, полученные разными авторами весьма противоречивы, что связано с использованием различных методик синтеза и исследования соединений  $UO_3 \cdot nH_2O$ . В большинстве известных работ гидратированные оксиды получали осаждением из раствора путем добавления щелочи к хорошо растворимой соли уранила. Такой подход к синтезу не позволяет получить индивидуальные образцы достаточной степени чистоты и может приводить к образованию твердых растворов различного состава. С этой точки зрения предложенная в диссертационной работе методика получения скупита исключает систематические погрешности исследования, связанные с загрязнением образца и позволяет получить достоверные результаты о его химической устойчивости.

Проведенные исследования свидетельствуют, что кристаллический  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  сохраняет свою индивидуальность при контакте с водными растворами в интервале кислотности 4.5 < pH < 10.5. При этом в кислой среде происходит нарушение дальнего порядка и аморфизация кристаллической фазы. В щелочной области гидратированный оксид урана конвертирует в уранаты различного состава, среди которых в растворах NaOH с концентрацией более 0.1 моль/л образуется хорошо сформированная фаза кристаллического диураната натрия:

$$2UO_3 2.25H_2O_{(\kappa)} + 2NaOH \leftrightarrow Na_2U_2O_{7(\kappa)} + 5.5H_2O.$$

$$(3.9)$$

Представленные в Таблице 3.21 значения равновесных концентраций урана (VI) в насыщенных водных растворах системы « $UO_3 \cdot 2.25H_2O_{(\kappa)}$  – водный раствор» свидетельствуют о существенном влиянии кислотности раствора на растворимость кристаллических соединений в твердой фазе. При этом минимальная растворимость наблюдается в слабощелочных растворах при pH около 8 – 9, где она

	исходная твердая фаза	
Растворитель		UO <sub>3</sub> <sup>•</sup> 2.25H <sub>2</sub> O
$1.10^{-2}$ M	pН	4.14
HClO <sub>4</sub>	$\mathrm{C}_\mathrm{U}$ , моль/л	$(8.09 \pm 0.28) \cdot 10^{-3}$
$1.10^{-3}$ M	pН	4.63
HClO <sub>4</sub>	$C_{ m U}$ , моль/л	$(1.25 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$
$1.10^{-4} M$	pH	5.54
HClO <sub>4</sub>	$\mathrm{C}_\mathrm{U}$ , моль/л	$(1.12 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$
но	pH	6.56
П <sub>2</sub> О	$\mathrm{C}_\mathrm{U}$ , моль/л	$(7.76 \pm 0.78) \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4} \mathrm{M}$	pН	7.66
NaOH	$\mathrm{C}_\mathrm{U}$ , моль/л	$(2.29 \pm 0.11) \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3} \mathrm{M}$	pH	8.77
NaOH	$\mathrm{C}_\mathrm{U}$ , моль/л	$(2.09 \pm 0.25) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2} \mathrm{M}$	pH	11.85
NaOH	$\mathrm{C}_\mathrm{U}$ , моль/л	$(8.91 \pm 0.89) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-1} \mathrm{M}$	pН	13.17
NaOH	С <sub>U</sub> , моль/л	$(1.23 \pm 0.16) \cdot 10^{-5}$

**Таблица 3.21.** Концентрация урана (VI) в насыщенных водных растворах соединения  $UO_3^{-2}.25H_2O(25^{\circ}C)$ 

ниже растворимости исследованных уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов, что может приводить к образованию гидратированного окисида урана в гетерогенных водно-солевых системах этих соединений. В целом полученные нами данные хорошо согласуются с результатами авторов [237].

Таким образом, проведенные исследования состава, строения и свойств гидратированных оксидов урана (VI) позволяют считать, что в рамках генезиса урановых минералов, скупит можно рассматривать как одно из первичных матричных соединений, содержащих необходимый набор химически активных функциональных групп и элементов структуры, с участием которого при различных условиях окружающей среды (влажность, температура, минеральная среда) происходит формирование различных рудных образований урана. В природных водных растворах и различных технологических средах с участием минералоподобных уранофосфатов и ураноарсенатов при определенных условиях возможно протекание и обратных процессов, сопровождающихся конверсией сложных оксидно-солевых соединений урана в гидратированные оксиды различного состава UO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O.

#### 3.2.4.4. Строение и свойства уранатов щелочных элементов

Уранаты представляют собой многочисленную группу малоизученных соединений сложного состава и строения. В силу высокой химической активности они сыграли важную роль в геохимических процессах формирования и последующей конверсии урана в различные минеральные образования. Подтверждением этому могут служить минеральные формы полиуранатов, такие как компреньясит K<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>]·7H<sub>2</sub>O, беккерелит Ca[(UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>]·8H<sub>2</sub>O, биллиетит Ba[(UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>]·4H<sub>2</sub>O, протасит Ba[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O и ванденбрандеит Cu[(UO<sub>2</sub>)(OH)<sub>4</sub>], образовавшиеся в условиях, близких к гидротермальным, при взаимодействии катионных форм соответствующих металлов с гидратированными оксидами урана (VI) в природных условиях. Вероятно, подобные процессы могут протекать и в настоящее время в условиях окружающей среды с участием сложных кислородных соединений урана, о чем свидетельствуют проведенные нами исследования, результаты которых изложены в предшествующих разделах.

Среди уранатов щелочных элементов наиболее изучены безводные соединения лития различного состава и строения. В научной литературе имеется информация о существовании моноуранатов Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> [56, 269, 279, 287, 289, 353, 364, 396], Li<sub>4</sub>UO<sub>5</sub> [297, 310], Li<sub>6</sub>UO<sub>6</sub> [375, 417, 418], диуранатов Li<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [23, 364, 396] и полиуранатов с числом атомов урана в формульной единице, равным трём и шести [52, 54, 56]. Описаны также соединения с более сложным соотношением урана и лития [52, 291, 362]. При этом до сих пор продолжаются споры относительно их состава и нет надежной информации о кристаллогидратах, образующихся в системе «xLi<sub>2</sub>O – zUO<sub>3</sub> – nH<sub>2</sub>O» [30, 104, 123].

В этой связи в нашей работе [177] путем взаимодействия гидратированного оксида урана UO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O с растворами солей лития в гидротермальных условиях получен кристаллогидрат состава Li<sub>2</sub>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O. Приведенная формульная единица выражает лишь элементный состав гексагидрата триураната лития. Для установления его функционального состава было выполнено ИК спектроскопиче-

ское исследование. В спектре представлены две группы колебаний: колебания  $H_2O$  и колебания уранильной группы  $UO_2^{2^+}$ . Колебания  $H_2O$  весьма характеристичны. Полоса деформационных колебаний  $\delta(H_2O)$  при 1620 см<sup>-1</sup> не разделена на составляющие. В результате участия молекул  $H_2O$  в образовании разветвленной системы H-связей полосы валентных колебаний  $v_{as}$  и  $v_s$  представлены в спектре широкой и интенсивной полосой со слабовыраженными максимумами при 3511 и 3414 см<sup>-1</sup>. В целом все молекулы  $H_2O$  в ИК спектре  $Li_2U_3O_{10}$ ·6H<sub>2</sub>O сохраняют колебательную индивидуальность [213]. Колебания уранильной группы  $UO_2^{2^+}$  представлены в спектре единственной полосой  $v_{as}$  при 917 см<sup>-1</sup>, характерной для семерной координации урана (VI) в его уран-кислородном полиздре [15]. Отсутствие полосы  $v_s$  ( $UO_2^{2^+}$ ) позволяет считать, что уранильная группа имеет линейную и равноплечную конфигурацию.

Синтезированный нами гексагидрат триураната лития является легковоспроизводимым индивидуальным кристаллическим соединением. Рентгенографические данные содержат серию отражений от плоскостей с индексами типа  $00\ell$ , что вместе с интенсивным максимумом отражения при  $2\theta = 12.04$  Å свидетельствует о типично слоистом характере структуры исследуемого триураната (Рисунок 3.13). В работах [178, 408] приведена информация о строении полиуранатов ряда d-переходных элементов состава  $A^{II}U_3O_{10}\cdot 6H_2O$  ( $A^{II} - Mn$ , Co, Ni, Cu, Zn, Cd). Авторы данных работ отмечают слоистый характер структуры исследованных соединений, основу которой образуют слои вида [ $(UO_2)_3O_4$ ]<sub>2∞</sub><sup>δ-</sup>. Между слоями расположены катионные формы атомов  $A^{II}$ , находящиеся в октаэдрическом окружении молекул H<sub>2</sub>O. Сопоставление рентгенографических данных Li<sub>2</sub>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O и триуранатов d-переходных элементов показывает, что те и другие являются полными кристаллографическими аналогами. На Рисунке 3.13 в сравнении приведены дифрактограммы триуранатов лития (а) и никеля (б).



**Рисунок 3.13.** Рентгенограммы Li<sub>2</sub>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O (а) и NiU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O (б) [178, 408]

Для уточнения состояния  $H_2O$  в соединении  $Li_2U_3O_{10}$ · $6H_2O$  и оценки положения ее места в структуре было проведено термографическое исследование. На Рисунке 3.14 приведена термограмма  $Li_2U_3O_{10}$ · $6H_2O$ , записанная со скоростью подъема температуры 10 град/мин. Удаление четырех молекул  $H_2O$  в расчете на формульную единицу  $Li_2U_3O_{10}$ · $6H_2O$  происходит одностадийно в соответствии с первым эффектом на кривой ДТА при 162°C. Удаление последующих двух молекул  $H_2O$  происходит также одностадийно, но при более высокой температуре 393°C. Разделение воды на два типа по температуре ее удаления из структуры триураната лития при сохранении молекулярной индивидуальности, скорее всего, обусловлено различными по энергетике H-связями (первый этап дегидратации) и более прочно связанными молекулами  $H_2O$  в результате донорно-акцепторного или ион-дипольного взаимодействия

Процесс дегидратации завершается при 393°С полным разрушение кристаллической решетки до аморфного состояния. Выше 393°С начинается кристаллизация соединения Li<sub>2</sub>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub> в широком временном и температурном диапазоне. Данное соединение описано в работе [364].



Рисунок 3.14. Термограмма соединения  $Li_2U_3O_{10}$ ·6H<sub>2</sub>O

Таким образом, впервые синтезировано кристаллическое соединение состава  $Li_2U_3O_{10}$ ·6H<sub>2</sub>O. Показано, что фактором, определяющим возможность получения соединений данного состава и строения, является размерный параметр межслоевого атома. Этот вывод подтверждает существование известного в литературе триураната натрия Na<sub>2</sub>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O и невозможность синтеза аналогичных соединений калия, рубидия и цезия [63]. Получены экспериментальные данные, подтверждающие слоистое строение кристаллической решетки гексагидрата триураната лития, определены рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики.

Среди уранатов натрия достоверно установлено образование безводных кристаллических фаз Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>UO<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [23, 31, 49, 50, 55, 252, 289, 296, 297, 353, 396, 399, 410, 418] и полиуранатов с числом атомов урана в формульной единице равным 6 и 13 [270]. О существовании гидратированных полиуранатов более сложного состава сообщается в работах [30, 87, 103, 104, 105, 123, 390, 397, 413], в которых соединения урана с натрием получали осаждением из щелочных растворов. По всей вероятности, многие из описанных в данных работах соединения, следует рассматривать как промежуточные метастабильные фазы переменного состава. Надежно установлено образование в водных растворах лишь соедине-

ний Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [87, 103, 104, 105, 390, 397]. Проведенные нами исследования химической устойчивости диураната натрия свидетельствуют, что он сохраняет свою структуру в сильнощелочных растворах и при уменьшении pH до 10.5 трансформируется в гидратированный оксид урана UO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, что видно из Рисунка 3.15.



Рисунок 3.15. Конверсия гидратированного оксида урана (VI) в диуранат натрия

Помимо обычных моно-, ди- и триуранатов калия  $K_2UO_4$ ,  $K_2U_2O_7$ ,  $K_2U_3O_{10}$ [23, 49, 52, 55, 56, 287, 297, 305] в литературе имеются данные о существовании тетра-, гекса- и гептауранатов состава  $K_2U_4O_{19}$ ,  $K_2U_6O_{19}$ ,  $K_2U_7O_{22}$  [218, 287, 305]. Гораздо меньшее количество работ по сравнению с первыми тремя щелочными элементами посвящено уранатам рубидия и цезия. Нормальные моно- и диуранаты соответствующих элементов получены в работах [24, 32, 218, 342, 413]. Из основных уранатов описаны только  $A_4^IUO_5$  [32]. Рубидий и цезий также образуют множество полиуранатов  $A_2^IU_4O_{13}$ ,  $A_2^IU_6O_{19}$ ,  $A_2^IU_7O_{22}$  [24, 32, 51, 124, 342]. Получение информации о гидратированных соединениях урана (VI) с щелочными элементами осложняется нестабильностью системы  $xA^IO_2 - zUO_3 - nH_2O$ , проявляющейся в образовании аморфных фаз, состав которых существенно изменяется от условий выпадения осадков [30, 104, 123].

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что уранаты щелочных элементов весьма разнообразны по составу, строению и свойствам и имеющиеся в научной литературе публикации не дают целостного представления об их систематике. Противоречивый характер информации об уранатах заключается, прежде всего, в неопределенности состава безводных соединений различных элементов и сложности в идентификации структуры гидратированных уранатов. В целом для большинства щелочных элементов характерно образование моноуранатов, диуранатов и полиуранатов с различным числом атомов урана в формульной единице. При этом существенное различие размерных параметров атомов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, наряду с координационными возможностями урана (VI) и его высокой склонностью к образованию полимерных структур, весьма заметно отражается на различии в составе и строении кристаллических уранатов. Следствием приспосабливаемости кристаллографических параметров щелочных элементов и урана в составе структуры уранатов является их высокая активность, которая проявляется в узком кислотно-основном интервале существования этих соединений в водных растворах и конверсии в более устойчивые фазы.

итог исследованию соединений HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, UO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, Подводя  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$ ,  $A^I_xU_zO_{(0.5x+3z)} \cdot nH_2O$ , которые образуются в качестве вторичных донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов, можно отметить следующие закономерности. В структуре всех рассматриваемых соединений урана (VI) сохраняется слоистый мотив, что обеспечивает их последовательную обратимую конверсию друг в друга в зависимости от кислотности и состава водного раствора. Так, увеличение рН водного раствора от 0 до 14 приводит к трансформации соединений урана (VI) в донной фазе в следующей последовательности:  $HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O - (UO_{2})_{3}(B^{V}O_{4})_{2} \cdot nH_{2}O - UO_{3} \cdot nH_$ A<sup>I</sup><sub>x</sub>U<sub>z</sub>O<sub>(0.5x+3z)</sub>·nH<sub>2</sub>O. Эта последовательность определяется кислотно-основными границами существования рассматриваемых соединений, в пределах которых величина их растворимости минимальна. Возможность образования этих соединений в качестве вторичных донных фаз в исследуемых гетерогенных системах обусловлена их меньшей растворимостью по сравнению с уранофосфатами и ураноарсенатами.
## 3.2.5. Количественная оценка равновесий в системе « $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·n $H_{2}O_{(\kappa)}$ – водный раствор» ( $A^{I} - H$ , Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>; $B^{V} - P$ , As)

В предыдущих разделах в процессе обсуждения состояния уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов и продуктов их конверсии в водных растворах мы неоднократно обращались к расчетным диаграммам состояния гетерогенных водно-солевых систем, вычисленным на основании полученных экспериментальных данных с использованием изложенной в главе 2 физико-химической модели. В этом разделе проведем полную количественную оценку всех процессов, протекающих в насыщенных водных растворах исследуемых уранофосфатов и ураноарсенатов, включающую расчет констант равновесия гетерогенных реакций растворения и конверсии  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O в соединения вторичного происхождения.

Одной из важных характеристик труднорастворимых соединений, используемых в химии для оценки их устойчивости и прогнозирования растворимости при различных условиях, является произведение растворимости K<sub>s</sub>. Оно представляет собой численное значение константы равновесия гетерогенной реакции перехода труднорастворимого соединения в водный раствор, записанной в общепринятой стандартной форме [64]. Применительно к уранофосфатам и ураноарсенатам щелочных элементов уравнение этой реакции может быть представлено в следующем виде:

$$A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} \leftrightarrow A^{+} + UO_{2}^{2+} + B^{V}O_{4}^{3-} + nH_{2}O, \qquad (3.10)$$

$$K_{s}(A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O) = a(A^{+}) \cdot a(UO_{2}^{2+}) \cdot a(B^{V}O_{4}^{3-}).$$
(3.11)

При вычислении активностей ионов, фигурирующих в выражении (3.11) учитывали возможность образования в насыщенных водных растворах различных ионно-молекулярных форм урана (VI), фосфора (V) и мышьяка (V), как это подробно изложено в главе 2. Значения K<sub>s</sub> рассчитывали с использованием экспериментальных данных о растворимости соединений в водных растворах (Таблица 3.11 – 3.12) в интервале pH, в котором равновесная твердая фаза содержит не менее

соединение	– lgK <sub>S</sub>	соединение	- lgK <sub>S</sub>
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$25.2\pm0.5$	HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$23.0\pm0.3$
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$25.7\pm0.4$	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$22.3\pm0.4$
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$26.2\pm0.4$	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$23.5\pm0.4$
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$26.5\pm0.4$	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$24.0\pm0.4$
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$26.5\pm0.3$	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$24.9\pm0.2$
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$26.7\pm0.4$	CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$25.0\pm0.3$
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$25.7\pm0.3$	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$24.9\pm0.1$
AgPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$26.3\pm0.7$	AgAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$23.7\pm0.6$
TIPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$26.6\pm0.7$	TlAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$24.6\pm0.6$
$(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$50.4 \pm 0.7$	$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$45.3 \pm 0.6$
$UO_3 \cdot 2.25H_2O$	$22.6 \pm 0.4$	Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$56.4 \pm 0.7$

**Таблица 3.22.** Произведения растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O и соединений вторичного происхождения [144, 153, 162]

97 %  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  (Таблицы 3.9.). Логарифмы расчетных значений  $K_{s}$  приведены в Таблице 3.22. Из этой таблицы видно, что значения произведений растворимости всех исследуемых уранофосфатов на несколько порядков ниже, соответствующих ураноарсенатов, что подтверждает их большую устойчивость в водных растворах. Это хорошо согласуется с более широкими кислотно-основными интервалами существования и меньшей растворимостью  $A^{I}PUO_{6}\cdot nH_{2}O$  по сравнению с  $A^{I}AsUO_{6}\cdot nH_{2}O$  для всех соединений с одинаковым щелочным элементом. Наблюдаемое различие является следствием увеличения размера атома пятивалентного элемента, приводящего к возрастанию длины связи  $B^{V}$  – O в структуре слоя и уменьшению энергии кристаллической решетки при переходе от соединений фосфора к соединениям мышьяка.

Значения произведений растворимости как уранофосфатов, так и ураноарсенатов уменьшаются с увеличением радиуса межслоевого атома. Как уже было отмечено, это может быть результатом уменьшения энтальпии гидратации ионов щелочных элементов в ряду от лития к цезию и возрастания энергии кристаллической решетки соединений  $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2 O$  в том же направлении. Последнее обусловлено увеличением ионной составляющей связи  $A^I - O$  за счет увеличения зарядов на катионной и анионной подрешетке. Зависимость –  $lgK_s$  от радиуса меж-



**Рисунок 3.16.** Зависимость  $lgK_s$  от ионного радиуса для уранофосфатов (ромб) и ураноарсенатов (треугольник) состава  $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2 O$ 

слоевого атома, представленная на Рисунке 3.16, с достаточно высокой степенью корреляции описывается полиномиальным уравнением второй степени. Это позволило нам провести оценку значений произведений растворимости известных в литературе уранофосфатов и ураноарсенатов серебра и таллия по радиусу соответствующих межслоевых атомов. Расчетные значения K<sub>S</sub> этих соединений представлены в Таблице 3.22.

Для учета протекания реакций конверсии в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах по данным о растворимости соединений вторичного происхождения также рассчитаны значения  $K_s$ . При этом переход труднорастворимых  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$ ,  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  и  $Na_2U_2O_7$  в раствор отображен следующими реакциями:

$$(\mathrm{UO}_2)_3(\mathrm{B}^{\mathrm{V}}\mathrm{O}_4)_2 \cdot \mathrm{nH}_2\mathrm{O}_{(\kappa)} \leftrightarrow 3\mathrm{UO}_2^{2^+} + 2\mathrm{B}^{\mathrm{V}}\mathrm{O}_4^{3^-} + \mathrm{nH}_2\mathrm{O}, \tag{3.12}$$

$$K_{s}(A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O) = a(UO_{2}^{2^{+}})^{3} \cdot a(B^{V}O_{4}^{3^{-}})^{2}, \qquad (3.13)$$

 $UO_3 \cdot 2.25H_2O_{(\kappa)} \leftrightarrow UO_2^{2^+} + 2OH^- + 1.25H_2O, \qquad (3.14)$ 

$$K_{s}(UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O) = a(UO_{2}^{2^{+}}) \cdot a(OH^{-})^{2},$$
 (3.15)

$$Na_2U_2O_{7(\kappa)} + 3H_2O \leftrightarrow 2UO_2^{2+} + 2Na^+ + 6OH^-; \qquad (3.16)$$

$$K_{s}(Na_{2}U_{2}O_{7}) = a(UO_{2}^{2^{+}})^{2} \cdot a(Na^{+})^{2} \cdot a(OH^{-})^{6}.$$
(3.17)

Необходимо отметить, что в соответствии с установленными правилами [64] константа равновесия реакции (3.16) не может быть названа произведением растворимости, поскольку в левой части уравнения наряду с  $Na_2U_2O_7$  фигурирует и другой компонент. В этой связи с целью соблюдения правильной терминологии оставим для нее универсальное название – константа равновесия гетерогенной реакции и при этом сохраним общепринятое обозначение K<sub>s</sub>. Расчетные значения K<sub>s</sub> вторичных по отношению к уранофосфатам и ураноарсенатам соединений также представлены в Таблице 3.22 [144, 153, 162].

Моделирование процессов растворения соединений урана в водных растворах при различных условиях, проведенное с помощью расчетных значений  $K_s$ , позволяет понять причины конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов. На Рисунке 3.17 в качестве примера представлены расчетные зависимости растворимости от кислотности среды для NaAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O и других соединений, образование которых в данной гетерогенной системе было установлено экспериментально. Расчет кривых растворимости проведен без учета конверсии с допущением конгруэнтного растворения всех соединений в широком интервале pH от 0 до 14.



**Рисунок 3.17.** Расчетные кривые растворимости  $NaAsUO_6·3H_2O$  (1),  $HAsUO_6·4H_2O$  (2),  $(UO_2)_3(AsO_4)_2·12H_2O$  (3),  $UO_3·2.25H_2O$  (4),  $Na_2U_2O_7$  (5) (расчет проведен без учета конверсии)

Анализ полученных результатов подтверждает сделанное ранее предположение, о том, что причиной конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов является возможность образования в соответствующих условиях более устойчивых соединений с меньшей растворимостью. Подтверждением этого вывода может служить Рисунок 3.17, из которого видно, что в определенных кислотно-основных интервалах растворимость соединений вторичного происхождения ниже, чем первичного ураноарсената. Эти интервалы для HAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O и  $Na_2U_2O_7$  приходятся на области pH < 2 и pH > 11, где и происходит полное разрушение структуры NaAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O с образованием соответствующих соединений. Минимальная растворимость (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O и UO<sub>3</sub>·2.25H<sub>2</sub>O наблюдается в слабокислых и слабощелочных растворах, что и обусловливает кислотноосновные интервалы образования этих соединений в гетерогенных водно-солевых системах. Поскольку происходящую под действием водного раствора конверсию можно рассматривать с определенным допущением как последовательное растворение первичной фазы и осаждение соединений вторичного происхождения, то величина растворимости обоих соединений в этих условиях оказывает влияние на содержание компонентов в равновесной твердой фазе. Низкая растворимость как первичного NaAsUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O, так и вторичных  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2$ ·nH<sub>2</sub>O, UO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, наряду со сложным механизмом процесса конверсии, по всей вероятности, и обусловливает небольшое содержание вторичных соединений в гетерогенных системах уранофосфатов и ураноарсенатов.

Полученные значения  $K_s$  использованы для термодинамического описания гетерогенных водно-солевых систем, включающего расчет стандартных функций Гиббса образования  $\Delta_r G^o(298)$  и растворения  $\Delta_r G^o(298)$  уранофосфатов и ураноарсенатов одновалентных элементов и продуктов их конверсии. Расчетные значения термодинамических констант приведены в Таблице 3.23. Из этой таблицы видно, что значения  $\Delta_r G^o(298)$  всех исследуемых соединений положительны, что согласуется с их высокой химической устойчивостью и низкой растворимостью. При этом значения  $\Delta_r G^o(298)$  увеличиваются в обоих рядах соединений с увеличением

Соединение	– ∆ <sub>f</sub> G <sup>o</sup> (298), кДж/моль	Δ <sub>r</sub> G°(298), кДж/моль	Соединение	– ∆ <sub>f</sub> G°(298), кДж/моль	Δ <sub>r</sub> G°(298), кДж/моль
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$3070 \pm 16$	$143 \pm 4$	HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$2681 \pm 9$	$131 \pm 3$
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$3366 \pm 11$	$147 \pm 3$	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$2970\pm15$	$127 \pm 4$
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$3101 \pm 12$	$150 \pm 3$	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2709 \pm 11$	$134 \pm 3$
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$3123\pm13$	$151 \pm 3$	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2732\pm13$	$136 \pm 3$
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$3125\pm13$	$151 \pm 3$	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2738\pm8$	$142 \pm 2$
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$3015\pm14$	$152 \pm 3$	CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$2627\pm10$	$143 \pm 3$
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$3153\pm10$	$147 \pm 2$	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2534\pm8$	$142 \pm 2$
AgPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2762\pm19$	$150 \pm 4$	AgAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2371\pm16$	$135 \pm 4$
TlPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2874 \pm 19$	$152 \pm 4$	TlAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2485\pm16$	$140 \pm 4$
$(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$6145 \pm 20$	$287 \pm 5$	$(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$7258\pm20$	$258\pm5$
$UO_3 \cdot 2.25H_2O$	$1692 \pm 10$	129 ±2	$Na_2U_2O_7$	$2983 \pm 17$	322 ±5

**Таблица 3.23.** Стандартные функции Гиббса образования и растворения А<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O и соединений вторичного происхождения

радиуса атома A<sup>I</sup>, что соответствует увеличению термодинамической устойчивости этих соединений.

На основании представленных в диссертационной данной работе значений Δ<sub>f</sub>G<sup>o</sup>(298) были вычислены константы равновесия реакций конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов одновалентных элементов в различные соединения вторичного происхождения. Вычисленные значения представлены в Таблице 3.24. Из этой таблицы видно, что константы равновесия реакций конверсии ураноарсенатов несколько выше, чем соответствующих уранофосфатов, что позволяет уже по их значению судить о большей устойчивости последних и находится в согласии с полученными экспериментальными данными. Наибольшей константой равновесия характеризуется реакция конверсии соединений A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в диуранаты, протекание которой возможно только в присутствии больших количеств щелочи, о чем свидетельствует как уравнение реакции, так и результаты проведенных исследований. Константы равновесия реакций ионного обмена, протекающих в сильнокислых средах, не столь велики и варьируют в интервале значений 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-1</sup>, однако, большой избыток ионов водорода и возможность образования уранофосфорной и ураномышьяковой кислот способствует смещению равновесия в сторону продуктов конверсии. Еще меньшими константами равновесия характеризуются процессы конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов в соединения

Соединение	К	Соединение	К					
$A^{I}B^{V}$	$UO_6 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + H^+ + (4-n)$	$H_2O \leftrightarrow A^+ + HB^V UO_6 \cdot 4H$	$H_2O_{(\kappa)}$					
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3.2.10 <sup>-1</sup>	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$5.0 \cdot 10^{0}$					
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.0 \cdot 10^{-1}$	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3.2.10 <sup>-1</sup>					
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$5.0 \cdot 10^{-2}$	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1.0.10-1					
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$5.0 \cdot 10^{-2}$	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-2}$					
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$3.2 \cdot 10^{-2}$	CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$1.0 \cdot 10^{-2}$					
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$3.2 \cdot 10^{-1}$	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-2}$					
AgPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$7.9 \cdot 10^{-2}$	AgAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.0 \cdot 10^{-1}$					
TlPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$4.0 \cdot 10^{-2}$	TlAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.5 \cdot 10^{-2}$					
$3A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + (m-3n)H_{2}O + 2H^{+} \leftrightarrow (UO_{2})_{3}(B^{V}O_{4})_{2} \cdot mH_{2}O_{(\kappa)} + 3A^{+} + H_{2}B^{V}O_{4}$								
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$2.4 \cdot 10^{-6}$	HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3.6.10-6					
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$7.7 \cdot 10^{-8}$	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$4.6 \cdot 10^{-4}$					
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.4 \cdot 10^{-9}$	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.2 \cdot 10^{-7}$					
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$3.1 \cdot 10^{-10}$	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3.6·10 <sup>-9</sup>					
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$3.1 \cdot 10^{-10}$	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$7.3 \cdot 10^{-12}$					
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$7.7 \cdot 10^{-11}$	CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$3.6 \cdot 10^{-12}$					
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$7.7 \cdot 10^{-8}$	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$7.3 \cdot 10^{-12}$					
AgPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.2 \cdot 10^{-9}$	AgAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.9 \cdot 10^{-8}$					
TlPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{-10}$	TlAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	5.8·10 <sup>-11</sup>					
A <sup>I</sup> B <sup>V</sup> UO <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O <sub>(K</sub>	$+ OH^{-} \leftrightarrow UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{0}$	$_{(\kappa)}$ +A <sup>+</sup> +HB <sup>V</sup> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +(n-2.25)H	$H_2O$					
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$1.8 \cdot 10^{-5}$	LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$8.2 \cdot 10^{-3}$					
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$5.8 \cdot 10^{-6}$	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$5.2 \cdot 10^{-4}$					
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.9 \cdot 10^{-6}$	KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$1.6 \cdot 10^{-4}$					
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.9 \cdot 10^{-6}$	RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.1 \cdot 10^{-5}$					
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$1.8 \cdot 10^{-6}$	CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	1.6.10 <sup>-5</sup>					
NH <sub>4</sub> PUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1.8·10 <sup>-5</sup>	NH <sub>4</sub> AsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.1 \cdot 10^{-5}$					
AgPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$4.6 \cdot 10^{-6}$	AgAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3.3.10-4					
TlPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$TlAsUO_6 \cdot 3H_2O$	4.1.10-5					
$2\mathbf{A}^{\mathbf{I}}\mathbf{B}$	$2A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 6OH^{-} \leftrightarrow A^{I}_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + 2B^{V}O_{4}^{-3} + (2n+3)H_{2}O$							
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$9.7 \cdot 10^3$	NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$2.5 \cdot 10^9$					

**Таблица 3.24.** Константы равновесия реакций конверсии соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O в водных растворах

 $(UO_2)_3(B^VO_4)_2$ ·mH<sub>2</sub>O и UO<sub>3</sub>·2.25H<sub>2</sub>O, что находит своё отражение в небольших содержаниях этих соединений в равновесных гетерогенных водно-солевых системах исследуемых соединений. В целом все представленные реакции конверсии и их константы могут быть использованы для моделирования состояния соединений урана в водных растворах природного и техногенного происхождения, а их достоверность подтверждена достаточно хорошим согласование всех расчетных данных с экспериментальными результатами. Таким образом, исследовано состояния уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов в водных растворах и установлены общие закономерности изменения химической устойчивости в ряду A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, обусловленные аналогичным слоистым строением всех соединений указанного состава, и выявлены особенности физико-химических свойств, связанные с размерными параметрами, координационными возможностями и химическими свойствами структурообразующих элементов.

#### 3.3. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2 O$ ( $A^{II} - Mg$ , Ca, Sr, Ba; $B^V - P$ , As) в водных растворах

Уранофосфаты и уранорсенаты щелочных и щелочноземельных элементов проявляют наиболее близкое кристаллографическое и функциональное подобие в широком интервале изменения размерных параметров межслоевых атомов, что находит свое отражение в аналогичном поведении соединений A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O и А<sup>II</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O в водных растворах. При этом различная электронная конфигурация, координационные возможности, электроотрицательность и другие характеристики щелочных и щелочноземельных элементов вносят определенные коррективы в строение исследуемых соединений, которые отражаются на компоновке уранофосфатных и ураноарсенатных слоев, различном содержании кристаллизационной воды, участии водородных связей и атомов A<sup>k</sup> в образовании трехмерной структуры. Все эти отличительные особенности строения наряду с различием в химических свойствах элементов A<sup>I</sup> и A<sup>II</sup> не могут не сказаться на некоторых различиях в химической устойчивости соединений элементов первой и второй групп Периодической системы и их состоянии в водных растворах. В этом разделе представлены результаты исследования уранофосфатов и ураноарсентов щелочноземельных элементов в гетерогенных водно-солевых системах и проведено их сравнение с аналогичными соединениями щелочных элементов.

### 3.3.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O(A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba; B^{V} - P, As)$ в водных растворах

Наиболее существенное влияние на состояние уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных элементов, также как и в случае их щелочных аналогов, оказывает кислотность среды [88, 142]. Величина рН однозначно определяет состояние гетерогенной системы, включая состав и строение твердой фазы, растворимость соединений А<sup>II</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, концентрацию и ионно-молекулярные формы существования урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V) и A(II) в водных растворах. Исследуемые соединения щелочноземельных элементов сохраняют свою структуру при взаимодействии с водными растворами в широком интервале кислотности, который в целом соизмерим с интервалами существования уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов. Ширина и границы экспериментально установленных интервалов для соединений A<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O представлены в Таблице 3.25. В указанной области рН уранофосфаты и ураноарсенаты щелочноземельных элементов полностью сохраняют свои структурные параметры и физико-химические свойства в равновесии с водными растворами. Твердая фаза в этих условиях различается лишь степенью дисперсности, которая возрастает в нейтральных растворах, где размер кристаллитов достигает 5 –10 мкм, в то время как при увеличении и уменьшении кислотности в системе отсутствуют частицы менее 15 мкм. Такое воздействие растворителя на состояние твердой фазы хорошо согласуется со склонностью урана (VI) к образованию в нейтральных средах димерных, тримерных и даже тетрамерных гидроксидных комплексов и стремлению системы к коллоидообразованию. Однако низкая растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов в этих условиях позволяет избежать образования сложных коллоидных частиц на границе раздела фаз и в насыщенном растворе, что подтверждается результатами нефелометрического и турбидиметрического исследования.

Соотнионио	Интер	вал рН	Соединение	Интервал рН	
Соединение	граница	ширина		граница	ширина
Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.1 - 11.4	9.3	Mg(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.2 - 11.0	8.8
Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1.9 – 11.4	9.5	Ca(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.0 - 11.2	9.2
Sr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1.6 – 11.0	9.4	Sr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.0 - 10.6	8.6
Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.2 - 11.2	10.0	Ba(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.8 - 10.4	8.4

**Таблица 3.25.** Интервалы существования уранофосфатов и ураноарсенатов состава  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O$  в насыщенных водных растворах

Обсуждая кислотно-основные интервалы существования  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O$ , отметим, что так же как и в случае соединений элементов первой группы уранофосфаты магния, кальция, стронция и бария проявляют большую химическую устойчивость в водных растворах в сравнении с аналогичными ураноарсенатными фазами. Однако в ряду  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O$  в отличие от  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  нет четкой зависимости ширины кислотно-основного интервала существования от природы межслоевого атома, что является следствием значительно большего различия химических свойств щелочноземельных элементов, по сравнению со щелочными, как это будет показано далее.

Идентичное поведение уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных и щелочных элементов проявляется не только в близких интервалах их существования в водных растворах, но и в аналогичных продуктах конверсии. Это видно из Рисунка 3.18(а), на котором представлены диаграммы состояния твердых фаз исследуемых гетерогенных систем в зависимости от кислотности насыщенного раствора. Из рисунка видно, что в сильнокислых средах гидратированные ионы водорода вытесняют ионы щелочноземельных элементов из межслоевого пространства в структуре уранофосфатов и ураноарсенатов  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O$ , что приводит к образованию в твердой фазе соответствующих кислот:

 $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2H^{+} + (8-n)H_{2}O \leftrightarrow A^{2+} + 2HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O_{(\kappa)}.$  (3.18) Идентификацию труднорастворимых кислот проводили, так же как и при исследовании соединений щелочных элементов, методами ретгенографии и ИК спектроскопии. Возможность протекания реакции ионного обмена (3.18) в твердой



**Рисунок 3.18.** Состояние равновесной гетерогенной системы « $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O(\kappa)$  – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); (а) Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды ( $\Box - A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O$ , \* -  $HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O$ , × – уранат);

(б) Зависимость концентраций U(VI) ( $\blacklozenge$ ,  $\diamond$  [409, 28]) и B(V) ( $\blacktriangle$ ) в растворе от кислотности среды (неокрашенные точки на кривых растворимости относятся к литературным данным).

191

фазе обусловлена аналогичным слоистым строением исследуемых соединений щелочноземельных элементов и соответствующих кислот. Значение pH, при котором начинается процесс ионного обмена и конверсия  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O$  в  $HB^{V}UO_{6}\cdot 4H_{2}O$ , смещается в область меньших значений в ряду соединений от магния к барию, что в целом свидетельствует об увеличении устойчивости кристаллической решетки соединений в этом же направлении (Таблица 3.25).

Структура уранофосфатов и ураноарсенатов магния, кальция, стронция и бария, также как и соединений щелочных элементов, разрушается в сильнощелочных средах с образованием вторичных донных фаз, обогащенных ураном. Среди этих фаз возможно образование уранатов различного состава и строения. Исследования показали, что в 0.1 моль/л растворе NaOH уранофосфаты и ураноарсенаты стронция и бария разрушаются с образованием диуранатов соответствующих щелочноземельных элементов, тогда как в результате щелочного гидролиза солей магния и кальция образуется диуранат натрия [88, 142]:

$$A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2Na^{+} + 8OH^{-} \leftrightarrow$$
  

$$\leftrightarrow Na_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + A^{II}(OH)_{2(aM)} + 2PO_{4}^{-3-} + (n+3)H_{2}O; A^{II}-Mg; \quad (3.19)$$
  

$$A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2Na^{+} + 6OH^{-} \leftrightarrow$$
  

$$\leftrightarrow Na_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + A^{2+} + 2PO_{4}^{-3-} + (n+3)H_{2}O; A^{II}-Ca; \quad (3.20)$$

$$A^{II}(PUO_6)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + 6OH^- \leftrightarrow$$
  
$$\leftrightarrow A^{II}U_2O_{7(\kappa)} + 2PO_4^{-3-} + (n+3)H_2O; \qquad A^{II} - Sr, Ba. \qquad (3.21)$$

Образование соответствующих соединений вторичного происхождения в щелочной области обнаружено методом рентгенографии (Рисунок 3.19). Некоторое разнообразие продуктов конверсии исследуемых соединений  $A^{II}(PUO_6)_2 \cdot nH_2O$  обусловлено различной химической активностью щелочноземельных элементов. Так, магний, имея наименьший среди рассматриваемых элементов радиус (r(Mg) = 0.72 Å [379]) и наибольшую электроотрицательность ( $\chi_{Mg} = 1.31$  [253]) склонен к образованию соединений с типично ковалентными связями, проявляя тем самым сходство с d-элементами. По этой причине в щелочных средах он осаждается из



**Рисунок 3.19.** Рентгенограммы донных фаз в системе « $A^{II}(PUO_6)_2 \cdot nH_2O(\kappa)$  – водный раствор» в 0.1 моль/л NaOH: а, с – наши данные, б, д – литературные данные [53, 260]

раствора в виде труднорастворимого гидроксида и не образует соответствующего диураната. Анализ литературных данных подтвердил, что получить диуранат магния, также как и диуранаты 3d-переходных элементов до сих пор не удалось [108, 278, M]. Аналогичные свойства, выраженные в меньшей степени, характерны и для кальция. При этом большие по размерам атомы стронция (r(Sr) = 1.18 Å) и бария (r(Ba) = 1.35 Å) способны образовывать соединения с типично ионным характером связи и проявлять аналогию со щелочными элементами, что и наблюдается в исследуемых уранофосфатных и ураноарсенатных системах.

Возможность протекания реакций (3.19 – 3.21) в исследуемых гетерогенных системах подтверждают также и термодинамические расчеты, выполненные с использованием констант, полученных в данной работе. Из Таблицы 3.26 видно, что функции Гиббса соответствующих реакций конверсии имеют достаточно большое отрицательное значение, что обусловливает их самопроизвольное протекание в

Соединение	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o},$ кДж/моль	Соединение	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль
Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	-92.2	Mg(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	-124.9
Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	-33.9	Ca(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	-65.6
Sr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	-39.7	Sr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	-71.4
Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-38.5	Ba(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-72.3

**Таблица 3.26.** Стандартные функции Гиббса реакций конверсии соединений  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O$  в соответствующие диуранаты (3.19 – 3.21)

соответствующих условиях. При этом абсолютные значения  $\Delta_r G^o$  для реакций с участием ураноарсенатов существенно выше, чем для соответствующих уранофосфатов, что свидетельствует об их меньшей устойчивости и согласуется со смещением верхней границы кислотно-основных интервалов существования исследуемых соединений в область меньших pH.

Отметим, что при использовании для создания щелочности раствора в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах вместо NaOH гидроксидов соответствующих щелочноземельных элементов  $A^{II}(OH)_2$ , деструкция соединений  $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$  не происходит даже в сильнощелочных средах вплоть до pH раствора, соответствующего растворимости  $A^{II}(OH)_2$  (pH 12.3 в растворе Ca(OH)<sub>2</sub>, pH 12.8 в Sr(OH)<sub>2</sub>, pH 13.3 в Ba(OH)<sub>2</sub>). Это обусловлено, по всей видимости, значительным уменьшением растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов в присутствии одноименных ионов  $A^{2+}$  [88, 142].

Других соединений вторичного происхождения в системах  $(A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} - водный раствор» в широком интервале кислотности не обнаружено. Образование гидратированного оксида урана (VI), а также фосфатов и арсенатов уранила в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных элементов в отличие от <math>A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O$  не происходит. Причина этого заключается в более низкой растворимости исследуемых соединений щелочноземельных элементов по сравнению с соответствующими  $(UO_{2})_{3}(B^{V}O_{4})_{2} \cdot nH_{2}O$  и  $UO_{3} \cdot nH_{2}O$ , что можно видеть из Рисунок 3.20, на котором представлены кривые растворимости соединений, рассчитанные без учета протекания процессов конверсии.



Рисунок 3.20. Расчетные кривые растворимости  $Ba(PUO_6)_2 \cdot 7H_2O$  (1),  $HPUO_6 \cdot 4H_2O$  (2),  $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (3),  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  (4),  $BaU_2O_7$  (5) (расчет проведен без учета конверсии)

Таким образом, рентгенографическая и функциональная аналогия уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных и щелочных элементов отражается в близких кислотно-основных интервалах существования соединений в водных растворах и аналогичных продуктах конверсии. При этом уранофосфаты и ураноарсенаты щелочноземельных элементов проявляют и некоторое отличие от их щелочных аналогов, связанные с различными химическими свойствами щелочных и щелочноземельных элементов.

## 3.3.2. Растворимость соединений $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2 O(A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba; B^V - P, As)$ в водных растворах

Аналогия уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных и щелочных элементов проявляется и на свойствах насыщенных водных растворов. Так же как и в гетерогенных системах « $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O_{(\kappa)}$  – водный раствор», концентрация урана и других структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах уранофосфатов и ураноарсенатов магния, кальция, стронция и бария в значительной мере определяется кислотностью среды [88, 142]. Это можно видеть из Таблицы 3.27, в которой представлены экспериментальные данные о содержании урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V) и щелочноземельных элементов в насыщен-

раство-	$A^{n}, B^{v}, n$	Mg, P, 8	Ca, P, 8	Sr, P, 8	Ba, P, 7	Mg, As, 8	Ca, As, 8	Sr, As, 8	Ba, As, 7
ритель	pH, C								
	pН	1.12	1.11	1.03	1.03	1.20	1.13	1.17	1.13
1.10-1	С <sub>В</sub> ·10 <sup>3</sup> , моль/л	$5.79 \pm 0.26$	$3.88 \pm 0.17$	$7.83\pm0.35$	$5.72 \pm 0.26$	$8.59 \pm 0.26$	$10.7 \pm 0.3$	$10.4 \pm 0.3$	$16.1 \pm 0.3$
Μ	С <sub>U</sub> ·10 <sup>°</sup> , моль/л	$5.34 \pm 0.21$	$3.59 \pm 0.14$	$8.39\pm0.34$	$5.23 \pm 0.21$	$11.0 \pm 0.3$	$12.6 \pm 0.4$	$12.3 \pm 0.4$	$19.0 \pm 0.6$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>А</sub> ·10 <sup>3</sup> , моль/л	—	_	$8.14 \pm 0.35$	$5.63 \pm 0.24$	$11.7 \pm 0.9$	$10.6 \pm 0.8$	$11.4 \pm 0.8$	$12.3 \pm 0.7$
	pН	1.98	1.99	1.88	1.89	2.09	2.08	1.96	2.05
$1 \cdot 10^{-2}$	С <sub>в</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л	$3.55 \pm 0.14$	$3.79 \pm 0.15$	$2.97\pm0.12$	$2.04\pm0.08$	$10.2 \pm 0.3$	$11.7 \pm 0.4$	$10.3 \pm 0.3$	$5.89 \pm 0.12$
М	С <sub>U</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л	$3.07 \pm 0.11$	$2.86 \pm 0.10$	$3.10 \pm 0.11$	$1.58 \pm 0.05$	$9.84 \pm 0.30$	$10.1 \pm 0.3$	$10.6 \pm 0.3$	$5.49 \pm 0.17$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>А</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л	—	—	$1.46 \pm 0.06$	$1.08 \pm 0.02$	$32.4 \pm 2.6$	$31.9 \pm 2.5$	$28.6 \pm 2.3$	$2.78\pm0.22$
	pН	3.08	3.15	3.70	3.01	3.09	3.00	3.03	2.95
$1 \cdot 10^{-3}$	С <sub>в</sub> ·10 <sup>5</sup> , моль/л	$5.59 \pm 0.28$	$3.38 \pm 0.17$	$1.00 \pm 0.05$	$2.16 \pm 0.11$	$14.7 \pm 0.5$	$42.8 \pm 1.3$	$12.8 \pm 0.4$	$28.3\pm0.6$
М	С <sub>U</sub> .10 <sup>°</sup> , моль/л	$5.53 \pm 0.22$	$2.29\pm0.09$	$8.32 \pm 0.33$	$1.75 \pm 0.07$	$12.7 \pm 0.4$	$10.7 \pm 0.3$	$12.0 \pm 0.4$	$12.6 \pm 0.4$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>А</sub> .10°, моль/л	—	—	< 0.2	< 0.2	$5.92 \pm 0.47$	$4.98 \pm 0.40$	$6.12 \pm 0.49$	$6.45 \pm 0.52$
	pН	6.30	6.41	7.11	6.04	5.95	3.50	4.94	4.16
$H_2O$	С <sub>в</sub> .10′, моль/л	$5.37 \pm 0.52$	$3.98 \pm 0.44$	$4.68 \pm 0.38$	$4.27 \pm 0.36$	$38.1 \pm 3.1$	$1820 \pm 50$	$63.2 \pm 5.1$	$272 \pm 8$
	С <sub>U</sub> ·10′, моль/л	$5.25 \pm 0.47$	$3.72 \pm 0.36$	$2.88\pm0.32$	$2.95 \pm 0.41$	$10.0 \pm 0.4$	$246 \pm 7$	$30.3 \pm 2.7$	$79.6 \pm 4.0$
1.10-3	pН	10.07	10.14	9.77	9.43	8.22	5.89	8.03	7.11
М	С <sub>в</sub> .10 <sup>6</sup> , моль/л	$19.8 \pm 1.4$	$25.1 \pm 1.8$	$7.24 \pm 0.51$	$3.98 \pm 0.28$	17.1 ±0.7	$4.28 \pm 0.39$	$12.6 \pm 0.6$	$8.73 \pm 0.43$
NaOH	С <sub>U</sub> .10°, моль/л	$9.33 \pm 0.11$	$14.1 \pm 1.7$	$6.92 \pm 0.83$	$2.51 \pm 0.30$	$3.81 \pm 0.23$	$1.35 \pm 0.12$	$2.35 \pm 0.19$	$1.00 \pm 0.12$
1.10-2	pН	11.52	11.52	11.26	11.05	10.34	10.62	10.06	10.41
М	С <sub>в</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л	$7.41 \pm 0.59$	$2.58 \pm 0.21$	$8.17 \pm 0.65$	$1.91 \pm 0.15$	$39.0 \pm 1.2$	$33.9 \pm 1.4$	$15.9 \pm 0.5$	$45.9 \pm 1.8$
NaOH	С <sub>U</sub> .10 <sup>°</sup> , моль/л	$7.94 \pm 0.79$	$8.91 \pm 0.89$	$3.80\pm0.38$	$1.51 \pm 0.15$	$1.53 \pm 0.05$	$2.34\pm0.07$	$1.21 \pm 0.04$	$23.1 \pm 0.7$
	pH*	12.16	11.91	12.06	11.62	13.00	13.00	13.00	13.00
$1 \cdot 10^{-1}$	С <sub>в</sub> .10 <sup>3</sup> , моль/л	$3.47 \pm 0.38$	$2.4 \pm 0.26$	$5.89 \pm 0.65$	$3.16 \pm 0.35$	$12.6 \pm 0.4$	$10.9 \pm 0.2$	$11.0 \pm 0.3$	$11.6 \pm 0.3$
М	С <sub>U</sub> .10 <sup>°</sup> , моль/л	$5.37 \pm 0.71$	$5.89 \pm 0.77$	$11.7 \pm 1.5$	$3.12 \pm 0.41$	$5.50 \pm 0.16$	$2.38\pm0.07$	$1.15 \pm 0.03$	$4.75 \pm 0.14$
NaOH	С <sub>А</sub> .10 <sup>°</sup> , моль/л	—	—	$6.04 \pm 0.27$	$1.64 \pm 0.11$	< 0.4	$1.24 \pm 0.11$	$0.55 \pm 0.06$	$2.45 \pm 0.17$
	pН	13.24	13.15	13.26	13.04	14.00	14.00	14.00	14.00
1 M	С <sub>в</sub> .10 <sup>3</sup> , моль/л	$6.03 \pm 0.90$	$3.98 \pm 0.63$	$8.79 \pm 0.13$	$4.37 \pm 0.65$	$20.4 \pm 0.6$	$16.4 \pm 0.3$	$17.1 \pm 0.5$	$10.4 \pm 0.3$
NaOH	С <sub>U</sub> .10 <sup>4</sup> , моль/л	$0.63 \pm 0.06$	$0.42\pm0.07$	$3.63 \pm 0.62$	$1.86 \pm 0.32$	$1.25 \pm 0.04$	$0.78\pm0.02$	$0.97 \pm 0.03$	$2.48\pm0.07$
	С <sub>А</sub> .10 <sup>4</sup> , моль/л	_	_	$1.81 \pm 0.35$	$1.04 \pm 0.07$	< 0.04	$0.41 \pm 0.03$	$0.50 \pm 0.03$	$1.14 \pm 0.07$

Таблица 3.27. Концентрации B(V), U(VI) и A(II) в насыщенных водных растворах, полученных растворением соединений A<sup>II</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (25°C)

ных водных растворах соединений  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O$  в широком интервале кислотности. Полученные данные нанесены также в виде точек на расчетные кривые растворимости соответствующих уранофосфатов и ураноарсенатов (Рисунок 3.18(б)). Представленные результаты хорошо согласуются с процессами конверсии, происходящими в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах. Это проявляется в совпадении концентраций урана (VI) и элемента B(V) в водных растворах в пределах погрешности эксперимента в интервале кислотности, в котором уранофосфаты и ураноарсенаты сохраняют свою индивидуальность, и различии соответствующих концентраций в щелочной области, где происходит конверсия соединений в более устойчивые и менее растворимые уранаты различного состава.

В целом концентрация урана в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O$  изменяется на несколько порядков от  $10^{-7} - 10^{-5}$  моль/л в нейтральных средах до  $10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л в кислых и щелочных растворах (Таблица 3.27). При этом также как и в гетерогенных системах « $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O_{(\kappa)}$  – водный раствор», в растворах уранофосфатов щелочноземельных элементов содержание урана при аналогичных условиях в несколько раз ниже, чем в растворах соответствующих ураноарсенатов.

Данные о растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных элементов были использованы нами для расчета значений произведений растворимости K<sub>s</sub> соответствующих труднорастворимых соединений по реакции:

$$A^{II}(PUO_6)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)} \leftrightarrow A^{2+} + 2UO_2^{2+} + 2B^VO_4^{3-} + nH_2O, \qquad (3.22)$$

$$K_{s}(A^{II}(PUO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O) = a(A^{2+}) \cdot a(UO_{2}^{2+})^{2} \cdot a(B^{V}O_{4}^{3-})^{2}.$$
(3.23)

Известно, что необходимым условием для проведения вычислений подобного рода является достоверная информация о достижении равновесия в гетерогенной системе. Однако этот вопрос относится к числу наиболее сложных при исследовании любых многокомпонентных и особенно гетерогенных систем. Существующие классические способы доказательства установления термодинамического равновесия применимы не во всех случаях. Возможность получения урано-

фосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных элементов путем осаждения А<sup>II</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O из водных растворов при комнатной температуре позволила нам системно подойти к изучению этого вопроса. Для доказательства достижения равновесия в водных растворах уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных элементов исследуемые гетерогенные системы были получены двумя независимыми способами [88, 142]. В первой серии экспериментов, предварительно синтезированные образцы А<sup>II</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O достаточной степени чистоты и кристалличности заливали водными растворами и выдерживали до момента прекращения каких-либо изменений в системе, о чем судили по неизменности значений рН водных растворов в течение нескольких недель и даже месяцев. Кислотность среды была выбрана в качестве первичного критерия установления равновесия, поскольку ионы водорода участвуют во всех реакциях, протекающих в исследуемых гетерогенных системах, и постоянство рН может свидетельствовать о наступлении равновесного состояния. Результаты этой серии экспериментов представлены в Таблице 3.27 и обсуждены выше. Во второй серии экспериментов равновесную систему получали путем сливания водных растворов UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>,  $A^{II}(NO_3)_2$ , HClO<sub>4</sub>/NaOH и осаждения соответствующих уранофосфатов или ураноарсенатов. В этом случае также контролировали значение рН водных растворов в течение длительного периода времени. Концентрации урана (VI), B(V) и щелочноземельного элемента в насыщенных водных растворах этих систем приведены в Таблице 3.28. В целом результаты обеих серий экспериментов хорошо согласуются между собой, что проявляется в аналогичном влиянии кислотности на растворимость соединений и на кислотно-основные интервалы их существования, а также в близких значениях концентраций структурообразующих элементов при одинаковых условиях. Это позволяет рассматривать полученные нами данные о гетерогенных системах как достоверные и относящиеся к равновесному состоянию. Подтверждением этому может служить и совпадение в пределах погрешности эксперимента рассчитанных на их основе значений произведений раствори-

раство-	$A^{II}, B^{V}, n$	Mg, As, 8	Ca, As, 8	Sr, As, 8	Ba, As, 7
ритель	pH, C				
	pН	2.31	2.28	2.18	2.25
$1 \cdot 10^{-2} M$	$C_{\rm B} \cdot 10^4$ , моль/л	$25.4\pm0.8$	$48.0 \pm 1.4$	$25.8\pm0.8$	$32.8\pm1.0$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л	$22.1\pm0.7$	$42.8 \pm 1.3$	$20.5\pm0.6$	$36.9 \pm 1.1$
	С <sub>А</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л	$76.2\pm6.1$	$95.8\pm7.7$	$64.5 \pm 5.2$	$82.5\pm6.6$
	pН	3.40	3.25	3.63	3.51
1·10 <sup>-3</sup> M	С <sub>В</sub> ·10 <sup>5</sup> , моль/л	$10.7\pm0.3$	$18.2 \pm 0.5$	$4.69 \pm 0.14$	$7.60 \pm 0.23$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> ·10 <sup>5</sup> , моль/л	$5.26\pm0.16$	$6.04\pm0.18$	$3.40 \pm 0.11$	$4.18 \pm 0.13$
	С <sub>А</sub> ·10 <sup>5</sup> , моль/л	$2.54\pm0.18$	$3.24\pm0.33$	$1.59 \pm 0.11$	$2.20\pm0.15$
	pН	6.32	5.60	6.43	6.42
H <sub>2</sub> O	С <sub>В</sub> ·10 <sup>7</sup> , моль/л	$36.4\pm3.5$	$76.0 \pm 4.6$	$17.8 \pm 2.3$	$59.0\pm5.3$
	C <sub>U</sub> ·10 <sup>7</sup> , моль/л	$10.6 \pm 1.1$	$19.8\pm2.0$	$7.10\pm1.40$	$7.96 \pm 1.70$
	pН	8.68	8.06	8.41	8.24
1·10 <sup>-3</sup> M	С <sub>В</sub> ·10 <sup>6</sup> , моль/л	55.1 ± 1.7	$28.9\pm0.9$	$20.0\pm0.8$	$34.0 \pm 1.0$
NaOH	С <sub>U</sub> ·10 <sup>6</sup> , моль/л	$17.7\pm0.9$	$79.6 \pm 4.0$	$4.48\pm0.27$	$3.81\pm0.27$
	С <sub>А</sub> ·10 <sup>6</sup> , моль/л	$9.20\pm0.91$	$4.12\pm1.35$	$2.10\pm0.52$	< 2
	pН	10.58	10.85	10.14	9.73
1·10 <sup>-2</sup> M	С <sub>В</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л	$3.0 \pm 0.9$	$28.4\pm0.9$	$35.9 \pm 1.1$	$31.7\pm1.0$
NaOH	С <sub>U</sub> ·10 <sup>5</sup> , моль/л	$1.05\pm0.04$	$2.57\pm0.08$	$3.21 \pm 0.10$	$3.86 \pm 0.12$
	С <sub>А</sub> ·10 <sup>5</sup> , моль/л	$0.51\pm0.08$	$1.33\pm0.13$	$1.80 \pm 0.13$	$1.85 \pm 0.13$

**Таблица 3.28.** Концентрации As(V), U(VI) и  $M^{II}(II)$  в насыщенных водных растворах, полученных сливанием H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и  $A^{II}(NO_3)_2$  (25°C)

**Таблица 3.29.** Произведения растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O(A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba)$  [88, 130, 142]

соединение	$- \lg K_S$	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\rm o},$ кДж/моль	$-\Delta_{\rm f} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль
Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$50.3\pm0.4$	$287\pm8$	$6596 \pm 30$
Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$50.4 \pm 0.4$	$288\pm8$	$6694\pm30$
Sr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$50.7\pm0.4$	$289\pm8$	$6706 \pm 30$
Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	$51.3 \pm 0.4$	$293\pm8$	$6466 \pm 30$
Mg(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$44.7\pm0.4$	$255\pm8$	$5809\pm30$
Ca(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$44.9\pm0.4$	$256\pm8$	$5908\pm30$
Sr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$45.1 \pm 0.4$	$257 \pm 8$	$5920 \pm 30$
Ba(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	$45.3\pm0.4$	$258\pm8$	$5678\pm30$

мости исследуемых соединений, которые приведены в Таблице 3.29. Из этой таблицы видно, что  $K_s$  уранофосфатов щелочноземельных элементов, так же как и в случае их щелочных аналогов, на несколько порядков ниже соответствующих ураноарсенатов, что обусловлено их большей химической устойчивостью. В обоих рядах соединений  $A^{II}(PUO_6)_2 \cdot nH_2O$  и  $A^{II}(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O$  также наблюдается уменьшение  $K_s$  с увеличением радиуса межслоевого атома, однако, в случае про-



**Рисунок 3.21.** Зависимость – lgK<sub>s</sub> от ионного радиуса для уранофосфатов (ромб) и ураноарсенатов (треугольник) щелочноземельных элементов

изводных щелочноземельных элементов эта зависимость выражена гораздо в меньшей степени, что хорошо видно из Рисунка 3.21. При этом растворимость соединений  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O$  в воде (S =  $0.5C_{U} = 0.5C_{B} = C_{A}$ ) внутри каждого ряда изменяется не более чем в 2 – 3 раза в зависимости от природы  $A^{II}$ . Так, расчетные значения растворимости соединений при pH 7 варьируют в интервале (0.5 –  $1.2 \cdot 10^{-7}$ ) моль/л для уранофосфатов и от (2.7 - 4.8)· $10^{-7}$  моль/л для ураноарсенатов, что в целом несколько ниже, чем для соединений щелочных элементов.

Вычисленные значения произведений растворимости использованы для расчета стандартных функций Гиббса растворения и образования уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных элементов, значения которых представлены в Таблице 3.29. На основании термодинамических констант проведено моделирование состояния системы « $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O_{(\kappa)}$  – водный раствор». В качестве примера на Рисунке 3.22 представлены расчетные диаграммы состояния урана (VI) и элемента B(V) в насыщенных водных растворах уранофосфатов магния и бария. В целом качественный ионно-молекулярный состав водных растворов соединений щелочных и щелочноземельных элементов аналогичен. Обращает на



**Рисунок 3.22.** Диаграммы состояния U(VI) (a) и B(V) (б) в насыщенных водных растворах соединений  $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ 

себя внимание лишь гораздо меньшее содержание фосфатных и конденсированных гидроксокомплексов уранила в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах, что хорошо согласуется с отсутствием  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$  и  $UO_3 \cdot nH_2O$ в качестве вторичных донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатах щелочноземельных элементов.

Таким образом, поведение уранофосфатов и ураноарсенатов магния, кальция, стронция и бария в водных растворах подчиняется тем же закономерностям, что и аналогичные соединения щелочных элементов. В целом это проявляется в близких кислотно-основных интервалах существования, идентичных продуктах конверсии, аналогичном влиянии кислотности водного раствора на растворимость, а также природы структурообразующих элементов на химическую устойчивость уранофосфатов и ураноарсенатов. При этом наблюдаются и некоторые отличительные особенности системы « $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O_{(к)}$  – водный раствор», обусловленные различием химических свойств щелочных и щелочноземельных элементов.

#### 3.4. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ( $A^{II}$ – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; $B^V$ – P, As) в водных растворах

Уранофосфаты и ураноарсенаты d-переходных элементов представляют собой весьма интересную для исследования группу соединений. С одной стороны они являются наиболее близкими формульными, кристаллографическими и функциональными аналогами соединений щелочноземельных элементов и их состояние в водных растворах должно быть идентично соответствующим производным. С другой стороны существенная разница химических свойств щелочноземельных и d-переходных элементов может вносить весьма заметные различия в химическую устойчивость исследуемых соединений. Каким образом сочетание этих факторов отображается на состоянии гетерогенных водно-солевых систем уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов и на их химической устойчивости, показано в данном разделе.

# 3.4.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2 O (A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; B^V - P, As) в водных растворах$

В целом поведение уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов в водных растворах идентично поведению изученных ранее производных щелочных и щелочноземельных элементов [93, 152]. Это проявляется в аналогичном характере влияния различных факторов на устойчивость исследуемых соединений и обусловлено структурным и функциональным подобием всех кристаллических фаз состава  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2}\cdot nH_{2}O$  и  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$ . Наиболее существенное влияние на состояние уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов в водных растворах, также как и изученных ранее соединений, оказывает кислотность водной среды. Величина рН определяет направление и глубину конверсии исследуемых соединений в твердой фазе, концентрацию и форму существования урана (VI), B(V) и d-переходных элементов в водном растворе. Однако изучаемые в этом разделе A<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O сохраняют свою индивидуальность при контакте с водными средами в гораздо более узком интервале кислотности, чем соответствующие соединения щелочных и щелочноземельных элементов. Этот интервал несколько варьирует в зависимости от природы межслоевого атома, но в целом имеет протяженность от pH 2 до pH 9 [93, 152]. Рентгенограммы равновесных твердых фаз в этих условиях не содержат пиков посторонних веществ, что свидетельствует об их фазовой индивидуальности и отсутствии соединений вторичного происхождения в указанном интервале кислотности (Рисунок 3.23(а, б)). Диаграммы состояния твердых фаз гетерогенных водно-солевых систем идентичны для всех уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов. На Рисунке 3.24(а) в качестве примера приведены зависимости состава твердой фазы от кислотности водного раствора для соединений кобальта и меди. В целом интервалы существования уранофосфатов исследуемых элементов несколько шире, чем соответствующих ураноарсенатов (Таблица 3.30). Эта закономерность характерна и для производных щелочноземельных элементов. Расчеты показывают, что интервал кислотности, в котором исследуемые уранофосфаты и ураноарсенаты устойчивы в водных растворах несущественно зависит от природы d-переходных элементов. При этом нижняя граница устойчивости исследуемых соединений варьирует в узком интервале рН от 2.0 до 2.2. Верхняя граница интервала существования характеризуется несколько большим разбросом от рН 8.2 до 10.4 и смещается в щелочную область в ряду производных Cu – Ni — Zn – Co – Cd – Mn. В реальных системах границы не столь выражены и в интервале рН от 2 до 9 твердые фазы всех исследуемых гетерогенных водно-солевых систем сохраняют более 97 % соединения А<sup>II</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O [93, 152].

За пределами рассматриваемого интервала кислотности структура уранофосфатов и ураноарсенатов разрушается и в твердой фазе образуются различные соединения вторичного происхождения, природа которых в значительной степени



**Рисунок 3.23.** Рентгенограммы донных фаз системы «Ni(PUO<sub>6</sub>·10H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub>– водный раствор» при различной кислотности. (а, в, д – наши данные; б, г, е, ж – литературные данные [53, 170, 172, 205, 250])

Таблица 3.30.	Интервалы существо	вания уранофосф	атов и ураноар	сенатов соста-
ва $A^{II}(B^V UO_6)_2$	•nH <sub>2</sub> O в насыщенных	водных растворах	Х	

Соотнионно	Интервал рН		Соединение	Интервал рН	
Соединение	граница	ширина		граница	ширина
$Mn(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	2.0 - 10.8	8.8	Mn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2.2 - 9.8	7.6
Co(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	2.2 - 10.0	7.8	Co(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2.0 - 9.4	7.4
Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	2.2 - 9.4	7.2	Ni(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2.0 - 8.4	6.4
Cu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	2.2 - 8.8	6.6	Cu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2.0 - 8.2	6.2
Zn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	2.2 - 9.8	7.6	Zn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	2.0 - 9.2	7.2
Cd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	2.2 - 10.4	8.2	Cd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	2.0 - 9.8	7.8
Pb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.0 - 10.2	8.2	Pb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1.8 - 10.0	8.2



**Рисунок 3.24.** Состояние равновесной гетерогенной системы « $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)}$  – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); (а) Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды; (б) Зависимость концентраций U(VI) ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$  [161], O [405, 406]) и B(V) ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  [161]) в растворе от кислотности среды

определяется кислотностью водного раствора. В кислых средах уранофосфаты и ураноарсенаты d-переходных элементов конвертирует в уранофосфорную или ураномышьяковую кислоты по реакции:

1

$$A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2H^{+} + (8-n)H_{2}O \leftrightarrow A^{2+} + 2HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O_{(\kappa)}.$$
(3.24)

Это приводит к исчезновению на рентгенограммах твердых фаз рефлексов отражения уранофосфатов и ураноарсенатов соответствующих двухвалентных элементов и появлению пиков новой кристаллической фазы HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O (Pucy-

205

нок 3.23(в, г)). Интенсивная полоса  $\delta(H_3O^+)$  при 1737 см<sup>-1</sup> в ИК спектре твердой фазы убедительно свидетельствует в пользу образования HB<sup>V</sup>PUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. Рентгенофлуоресцентный анализ подтверждает отсутствие d-переходных элементов в донной фазе в этих условиях. Описанный процесс конверсии обусловлен как аналогичным строением исследуемых соединений и образующихся кислот, так и большой концентрацией ионов водорода в водном растворе. При этом существенным фактором является меньшая растворимость HB<sup>V</sup>PUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O в условиях кислой среды по сравнению с A<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Конверсия уранофосфатов и ураноарсенатов подтверждается и термодинамическими расчетами Таблица 3.31. Стандартные функции Гиббса реакции (3.24) имеют хоть небольшие, но все же отрицательные значения.

**Таблица 3.31.** Стандартные функции Гиббса реакций конверсии соединений  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O$  в соответствующие диуранаты (3.24 – 3.26)

Coorrento	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль			Соединение	$\Delta_{ m r}{ m G}^{ m o},$ кДж/моль		
Соединение	(3.24)	(3.25)	(3.26)		(3.24)	(3.25)	(3.26)
Mn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-1.0	-163.3	-108.5	Mn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	-4.9	-192.3	-137.5
Fe(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-5.0	-180.4	-125.6	Fe(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	-4.6	-205.1	-150.3
Co(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-7.5	-181.2	-126.3	Co(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	-2.7	-201.5	-146.7
Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-6.1	-193.4	-138.6	Ni(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	-2.5	-215.0	-160.2
$Cu(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	-8.9	-208.4	-153.5	Cu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	-5.9	-230.5	-175.7
Zn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-4.7	-182.6	-127.7	Zn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	-5.4	-208.4	-153.6
$Cd(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	-3.1	-170.3	-115.5	Cd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-3.3	-195.6	-140.8
Pb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	-0.3	-208.8	-146.9	Pb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	-4.3	-230.8	-176.0

В щелочных средах уранофосфаты d-переходных элементов менее устойчивы по сравнению с производными щелочных и щелочноземельных элементов и уже при pH > 9 их структура начинает разрушаться с образованием новых труднорастворимых фаз обогащенных ураном и элементом  $A^{II}$ . Причина этого, по всей вероятности, заключается в большой склонности ионов d- переходных элементов к гидролизу, приводящему к образованию устойчивых гидроксоокомплексов в водных растворах и осаждению их в виде труднорастворимых соединений. Большое разнообразие и малая изученность соединений урана (VI) с d-переходными элементами не позволяет точно идентифицировать соединения вторичного происхождения, образующиеся в растворах средней щелочности при pH 9 – 10. При этом в сильнощелочных средах всех соединений при C(NaOH) > 0.1 моль/л образуется хорошо сформированная кристаллическая фаза  $Na_2U_2O_7$  и гидроксиды d-переходных элементов различной степени кристалличности  $A^{II}(OH)_2$  (Рисунок 3.23(д-ж)). В соответствии с проведенными исследованиями процесс конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов в щелочных средах может быть записан в виде следующих реакций:

$$A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 6OH^{-} \leftrightarrow$$
  

$$\leftrightarrow 2UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{(\kappa)} + A^{II}(OH)_{2(\tau)} + 2B^{V}O_{4}^{-3-} + (n-2.5)H_{2}O^{-}(9 < pH < 11); \quad (3.25)$$
  

$$A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2Na^{+} + 8OH^{-} \leftrightarrow$$
  

$$\leftrightarrow Na_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + A^{II}(OH)_{2(\tau)} + 2B^{V}O_{4}^{-3-} + (n+3)H_{2}O^{-}(pH > 11). \quad (3.26)$$

Конверсия соединений в этих условиях также обусловлена образованием менее растворимых соединений и подтверждена термодинамическими расчетами, результаты которых представлены в Таблице 3.31. Из данных таблицы видно, что процесс разрушения структуры уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов в щелочных средах с позиций равновесной термодинамики является самопроизвольным и должен протекать без каких-либо существенных затрат энергии, что и наблюдается в реальных системах.

Таким образом, исследование уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов показало, что интервалы их устойчивости в водных растворах гораздо уже, чем изученных ранее аналогичных соединений щелочных и щелочноземельных элементов. Причина подобного явления заключается в значительно большей химической активности d-переходных элементов и их склонности к гидролизу с образованием труднорастворимых соединений. Более глубокое теоретическое обоснование указанных причин может быть дано лишь после исследования соединений урана (VI) с элементами А<sup>II</sup>, образование которых происходит в слабощелочных средах и приводит к сужению кислотно-основных границ существования уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов.

## 3.4.2. Исследование продуктов конверсии соединений $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2 O(A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; B^V - P, As)$

Среди продуктов конверсии соединений A<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O наибольший интерес представляют уранаты d-переходных элементов. Их образование наблюдается в слабощелочных средах исследуемых гетерогенных водно-солевых систем, а идентификация затрудняется сложностью состава и отсутствием соответствующих литературных данных. Уранаты различных элементов также представляют интерес и как самостоятельный класс оксидно-солевых соединений, способных существовать в природных условиях и на различных стадиях ядерного топливного цикла. В этой связи в настоящей работе предложены методики синтеза полиуранатов ряда d-переходных элементов состава A<sup>II</sup>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·nH<sub>2</sub>O, где A<sup>II</sup> – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd [178]. Все соединения получены в виде гидратов индивидуальных кристаллических фаз. Изучен химический и функциональный состав соединений, определены их кристаллографические характеристики, исследовано состояние и роль H<sub>2</sub>O в формировании структуры, установлены кристаллохимические границы для размерных параметров  $r(A^{2+})$  атомов d-переходных элементов, в рамках которых возможно получение триуранатов исследуемого состава и строения. С целью установления факторов (электронное строение или размеры атомов A(II)), определяющих возможность получения структурно-аналогичных триуранатов, были изучены триуранаты магния и других щелочноземельных элементов.

Научная информация о кристаллогидратах триуранатов d-переходных элементов в степени окисления +2 ограничена единственной публикацией [408], в которой исследованы такие же по составу производные никеля и цинка. Сведения о триуранатах других d-переходных элементов аналогичного состава и строения, а также триуранатах магния в литературе отсутствуют.

Синтез уранатов d-переходных элементов проводили путем взаимодействия скупита [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> с растворами солей соответствующих элементов в гидротермальных условиях при температуре 200°С в течение 5 – 10 часов [178].

В Таблице 3.32 представлены результаты химического анализа образцов триуранатов, размещенных в порядке убывания ионных радиусов A(II) [379]. Здесь же приведены отношения ионных радиусов  $r(A^{2+})/r(O^{2-})$  ( $r(O^{2-}) = 1.35$  Å), значения которых использованы нами для оценки наиболее вероятной формы координационных полиэдров A(II) в структуре триуранатов. Результаты анализа показывают, что все исследуемые нами триуранаты являются формульными аналогами. Для всех соединений, включая триуранат магния, отношение  $r(A^{2+})/r(O^{2-})$  укладывается в диапазон 0.41 – 0.73, характерный для шестерной координации A(II).

**Таблица 3.32.** Результаты химического анализа триуранатов состава А<sup>II</sup>U<sub>2</sub>O<sub>10</sub>·nH<sub>2</sub>O [178]

Coortinoutro	A <sup>II</sup> O, масс %		UO <sub>3</sub> , масс %		Н₂О, масс %		$r(A^{2+}),$	$r(A^{2+})/r(O^{2-})$
Сосдинение	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.	Å	
CdU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	11.52	11.73	78.29	78.40	9.81	9.87	0.95	0.70
MnU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6.79	6.84	82.70	82.74	10.31	10.42	0.83	0.61
CoU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.16	7.20	82.35	82.43	10.29	10.37	0.745	0.55
ZnU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.71	7.77	81.87	81.92	10.28	10.31	0.74	0.55
CuU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6.35	6.40	92.66	92.76	7.19	7.24	0.73	0.54
MgU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.91	4.00	85.06	85.20	10.67	10.74	0.72	0.53
NiU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.11	7.17	82.38	82.44	10.31	10.39	0.69	0.51

Соотношение г( $A^{2^+}$ )/г( $O^{2^-}$ ) для Cd, равное 0.70, близко верхней границе диапазона и это обстоятельство ставит под сомнение возможность синтеза триуранатов с использованием более крупных, чем Cd атомов A(II). Напротив, нижняя граница этого диапазона остается открытой и допускает поиск вариантов A(II). Однако для единственно возможного Be, ближайшего аналога Mg, г( $A^{2^+}$ )/г( $O^{2^-}$ ) равно 0.33, а это уже далеко за пределами октаэдрической координации. Таким образом, наиболее вероятной причиной подобия в химическом составе триуранатов является не электронное строение, а размерные параметры A(II). Подтверждением этому могут служить наши безуспешные попытки синтезировать триуранаты кальция, стронция и бария аналогичного состава и строения. Для них г( $A^{2^+}$ )/г( $O^{2^-}$ ) лежит в диапазоне 0.74 – 1.0, характерном для семерной и более высокой координации. В отличие от триураната магния состава MgU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O, синтез триуранатов кальция, стронция и бария приводит к получению соединений иного состава и строения. Приоритет размерных параметров атомов A(k) становится очевиден с учетом полученного и исследованного нами триураната лития  $Li_2U_3O_{10}$ ·6H<sub>2</sub>O. Кристаллографическое подобие триуранатов с различным электронным строением валентных орбиталей и различной групповой принадлежностью межслоевых атомов подтверждает, что размерный параметр относится к числу приоритетных факторов, определяющих возможность формирования структурноэквивалентных соединений.

d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
$CdU_3O_{10}$ · $6H_2O$											
7.462	58	3.477	63	2.537	49	2.399	11	2.196	9	1.987	23
3.726	39	3.147	100	2.488	10	2.301	9	2.022	29	1.883	12
$MnU_3O_{10}$ ·6H <sub>2</sub> O											
7.628	63	3.496	71	2.571	51	2.401	13	2.118	10	1.955	41
3.808	44	3.173	100	2.489	11	2.298	12	2.021	21	1.894	12
ZnU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O											
7.462	51	3.513	85	2.555	53	2.297	11	2.195	9	1.957	33
3.732	33	3.178	100	2.469	10	2.277	9	2.021	43	1.859	13
$CuU_3O_{10}$ ·4H <sub>2</sub> O											
7.512	53	3.501	89	2.561	49	2.402	10	2.114	16	1.937	21
3.751	38	3.178	100	2.530	32	2.271	13	2.005	38	1.869	14
CoU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O											
7.563	54	3.480	93	2.557	51	2.501	12	2.121	12	1.941	46
3.776	34	3.162	100	2.511	17	2.307	11	2.009	39	1.883	18
NiU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O											
7.474	59	3.488	91	2.549	58	2.402	14	2.031	49	1.946	46
3.726	42	3.160	100	2.488	32	2.306	10	2.017	55	1.863	11
$MgU_3O_{10}$ ·6H <sub>2</sub> O											
7.640	65	3.480	89	2.570	56	2.411	15	2.060	38	1.940	45
3.810	44	3.160	100	2.481	28	2.271	10	2.010	49	1.908	22

**Таблица 3.33.** Рентгенометрические характеристики триуранатов d-переходных элементов и магния состава A<sup>II</sup>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O [178]

Подтверждением фазовой индивидуальности и кристаллографического подобия исследуемых триуранатов являются приведенные в Таблице 3.33 рентгенометрические данные. Каждая из представленных дифрактограмм содержит весьма близкие по положению и относительной интенсивности максимумы отражения, что позволяет считать все исследуемые триуранаты полными кристаллографическими аналогами. В качестве примера подобия на Рисунке 3.25 приведены рентгеновские дифрактограммы CdU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O и MgU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O с максимальным и



**Рисунок 3.25.** Рентгенометрические данные триуранатов состава  $CdU_3O_{10}$ · $6H_2O$  (а) и MgU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>· $6H_2O$  (б)

минимальным значением ионного радиуса A(II) соответственно. В каждом из приведенных в Таблице 3.33 наборов рентгенометрических данных наблюдается серия отражений от плоскостей с индексами типа 00 /, что свидетельствует о типично слоистом характере структуры исследуемых триуранатов. Для оценки функционального состава слоев и соединений в целом было проведено ИК спектроскопическое исследование. В Таблице 3.34 приведено отнесение частот в ИК спектрах всех исследуемых нами триуранатов, а на Рисунке 3.26 в сравнении показана структура ИК спектров CdU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O и MgU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O. Все спектры содержат одинаковое число близких по положению полос поглощения. Среди них антисимметричные и интенсивные полосы  $v_{as}(UO_2^{2+})$  в области 888 – 890 см<sup>-1</sup> для всех соединений, что характерно для семерной координации уран-кислородного полиэдра [15]. Вторая группа полос обусловлена колебаниями H<sub>2</sub>O. Среди них δ(H<sub>2</sub>O), подверженные незначительной девиации в интервале 1617 – 1623 см<sup>-1</sup> для различных A(II), и v(H<sub>2</sub>O), не разделенные на  $v_{as}$  и  $v_{s}$  и представленные в спектре широкой и интенсивной полосой при 3418 – 3428 см<sup>-1</sup>. Заслуживает внимания присутствующее во всех спектрах плечо средней интенсивности в области 3200 см<sup>-1</sup>, которое может быть обусловлено валентными колебаниями  $v(A^{II}O - H)$ в октаэдрическом координационном комплексе

Соединение	v(H <sub>2</sub> O), см <sup>-1</sup>	vM <sup>II</sup> (О-Н), см <sup>-1</sup>	δ(H <sub>2</sub> O), см <sup>-1</sup>	$v_{as}(UO_2^{2^+}), cm^{-1}$
$CdU_{3}O_{10} \cdot 6H_{2}O$	3428 c	3212 пл	1617 cp	890 c
MnU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3427 c	3198 пл	1622 cp	888 c
ZnU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3423 c	3211 пл	1622 cp	889 c
$CuU_3O_{10}$ ·4H <sub>2</sub> O	3422 c	3213 пл	1617 ср	890 c
CoU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3418 c	3199 пл	1622 ср	889 c
NiU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3424 c	3209 пл	1617 ср	889 c
MgU <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3426 c	3208 пл	1623 cp	888 c

**Таблица 3.34.** Отнесение полос в ИК спектрах соединений А<sup>II</sup>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·nH<sub>2</sub>O [178]



Рисунок 3.26. ИК спектры соединений состава  $Cd_3O_{10}$ ·6H<sub>2</sub>O (а) и Mg<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O (б)

Соответствующие данному комплексу полосы валентных колебаний  $v(A^{II} - O)$  в представленных спектрах отсутствуют, поскольку расположены за пределами рабочего диапазона спектрометра ниже 300 см<sup>-1</sup>. Таким образом, результаты анализа ИК спектров показывают, что молекулы H<sub>2</sub>O в исследуемых нами триуранатах не деформированы до гидроксидных групп или комплексов гидроксония и сохраняют колебательную индивидуальность.

Для оценки возможных вариантов компоновки структуры исследуемых триуранатов рассмотрим две наиболее вероятные схемы, встречающихся среди известных соединений урана (VI). В одной из них основу структуры соединений  $A^{II}U_{3}O_{10}$ ·6H<sub>2</sub>O могли бы составлять слои вида  $[A^{II}(UO_{2})_{3}O_{4}]_{2\infty}^{0}$ , включающие весь набор кислородных полиэдров A(II) и U(VI). При такой компоновке слои в целом электронейтральны и их объединение в трехмерную кристаллическую решетку может осуществляться с помощью межслоевых молекул H<sub>2</sub>O за счет слабых сил межмолекулярного взаимодействия. Типичным примером такого структурного типа является молибдат уранила состава [MoUO<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O [111, 115, 309]. Другой вариант формирования структуры предполагает существование слоев вида [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sub>2<sup>∞</sup></sub><sup>δ-</sup>, являющихся носителями избыточного электронного заряда. Объединение таких слоев в кристаллическую решетку может быть осуществлено при участии межслоевых атомов A(II) с включением в их координационное окружение атомов кислорода противолежащих слоев и атомов кислорода молекул H<sub>2</sub>O. В качестве многочисленных примеров такого типа структуры в соединениях U(VI) фосфаты, можно привести арсенаты И ванадаты уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [319, 323, 373]. Среди рассмотренных последний вариант формирования структуры триуранатов является предпочтительным, поскольку соответствует представленным экспериментальным данным по рентгенометрии и ИК спектроскопии.

Для уточнения состояния  $H_2O$  в соединениях  $A^{II}U_3O_{10}$ · $6H_2O$  и оценки ее места в структуре было проведено термографическое исследование в сочетании с методом высокотемпературной рентгенографии [178]. На Рисунке 3.27 приведена термограмма  $ZnU_3O_{10}$ · $6H_2O$ , содержащая кривые ДТА, ТГ и Т, записанная со скоростью подъема температуры 10 град/мин. Термограммы триуранатов Cd, Mn, Cu, Co, Ni и Mg в целом аналогичны и отличаются лишь температурными интервалами дегидратации, которые смещаются в направлении более высоких температур при уменьшении ионных радиусов A(II). Данная тенденция вполне ожидаема, поскольку в том же направлении возрастают энтальпии гидратации  $A^{2+}$ . Это могло



Рисунок 3.27. Термограмма соединения ZnU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O

бы быть подтверждением того, что молекулы H<sub>2</sub>O находятся во взаимодействии с атомами A(II), а не с атомами U(VI). По результатам высокотемпературной рентгенографии и термографии (Рисунок 3.27) удаление двух молекул H<sub>2</sub>O из ZnU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O происходит одностадийно в соответствии с первым эндоэффектом на кривой ДТА при 70°С и не сопровождается какими-либо изменениями рентгенометрических данных. Это свидетельствует о том, что две из шести молекул H<sub>2</sub>O являются слабосвязанными, не занимают самостоятельных кристаллографических позиций и их удаление не приводит к каким-либо изменениям кристаллической решетки. Удаление четырех оставшихся H<sub>2</sub>O происходит при более высоких температурах в три этапа и этому соответствуют три эндоэффекта на кривых ДТА. При 122°С удаляется первая из четырех молекул H<sub>2</sub>O, однако, и при этой температуре, судя по неизменности положения максимумов отражения с индексами  $00\ell$ , слои  $[(UO_2)_3O_4]_{2\infty}^{\delta-}$  остаются связанными друг с другом и слоистый тип структуры сохраняется. Удаление молекулярной H<sub>2</sub>O из координационного окружения A(II) должно приводить к перераспределению его валентных усилий, упрочнять оставшиеся связи и повышать температуры удаления последующих H<sub>2</sub>O. В соответствии с этим одностадийное удаление двух молекул H<sub>2</sub>O при 163°C приводит к значительному уширению всех дифракционных максимумов и исчезновению слоистого мотива структуры. Процесс дегидратации завершается при 321°С

полным разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния. В интервале температур 321 – 500°С происходит кристаллизация новой фазы ZnU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Аналогичные по составу соединения были получены нами в процессе дегидратации всех исследованных триуранатов. Они являются полными кристаллографическими аналогами и информация о них имеется в многочисленных публикациях [113, 114, 116, 117, 258].

Таким образом, впервые синтезирован ряд соединений урана (VI) состава  $A^{II}U_3O_{10}$ ·6H<sub>2</sub>O, где  $A^{II}$  – Cd, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Mg. Показано, что все синтезированные соединения являются полными кристаллографическими аналогами. Установлено, что фактором, определяющим возможность получения соединений данного состава и строения, являются размерные параметры A(II) в виде радиусов атомов, а не подобие их электронного строения. Определены рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики. Получены экспериментальные данные, подтверждающие слоистое строение их кристаллических решеток.

## 3.4.3. Растворимость соединений $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2 O(A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; B^V - P, As)$ в водных растворах

Экспериментальные значения концентраций урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V) и d-переходных элементов в водных растворах представлены в Таблицах 3.35 - 3.36. Расчетные зависимости  $C_U$ ,  $C_B$  и  $C_A$  от pH насыщенных водных растворов показаны на Рисунке 3.24(6). Из представленных результатов видно, что концентрации урана (VI) и других структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов обусловлены кислотностью среды и составом равновесной донной фазы. В кислотно-основном интервале, в котором соединения сохраняют свою индивидуальность, концентрационные зависимости  $C_U$  и  $C_B$  совпадают, что обусловлено конгруэнтным растворением  $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$  и соответствует их стехиометрии. Концентрация A(II) в этом интервале pH в два раза меньше  $C_U$  и  $C_B$ , что также оп-

$A^{II}$ , n							
pH, C	Mn, 10	Co, 12	Ni, 12	Cu, 8	Zn, 12	Cd, 10	Pb, 8
pН	1.16	1.23	1.19	1.50	1.27	1.39	1.25
$C_U \cdot 10^3$	$2.90\pm0.09$	$2.82\pm0.08$	$2.82\pm0.08$	$1.26\pm0.04$	$1.78\pm0.05$	$1.78\pm0.05$	$1.78\pm0.05$
$C_P \cdot 10^3$	$2.95\pm0.09$	$2.90\pm0.09$	$2.75\pm0.09$	$1.20\pm0.04$	$1.84\pm0.06$	$1.58\pm0.05$	$1.91\pm0.06$
$C_A \cdot 10^3$	$1.48\pm0.04$	$15.8 \pm 0.5$	$8.93\pm0.26$	$1.62\pm0.05$	$2.10\pm0.06$	$1.41\pm0.04$	$1.58\pm0.05$
pН	1.73	2.08	1.85	1.96	2.02	1.96	1.95
$C_U \cdot 10^4$	$7.08\pm0.28$	$5.18\pm0.21$	$6.46\pm0.26$	$5.43\pm0.22$	$3.55\pm0.14$	$3.98\pm0.16$	$4.03\pm0.16$
$C_P \cdot 10^4$	$7.24\pm0.33$	$5.09\pm0.23$	$5.89\pm0.26$	$5.37\pm0.24$	$3.16 \pm 0.14$	$4.17\pm0.19$	$5.13\pm0.23$
$C_A \cdot 10^4$	$8.91\pm0.31$	$15.1 \pm 0.5$	$28.2\pm1.0$	$15.5\pm0.5$	$15.8\pm0.6$	$7.08\pm0.25$	$2.00\pm0.07$
pН	2.79	3.01	3.10	3.02	3.18	3.09	3.01
$C_U \cdot 10^5$	$5.23\pm0.29$	$5.91\pm0.26$	$4.35\pm0.20$	$6.45\pm0.34$	$3.80\pm0.22$	$3.45\pm0.22$	$3.10\pm0.17$
$C_P \cdot 10^5$	$5.32\pm0.28$	$5.72\pm0.36$	$4.12\pm0.19$	$6.38\pm0.31$	$3.65\pm0.26$	$3.28\pm0.20$	$3.18\pm0.16$
$C_A \cdot 10^5$	$2.60\pm0.13$	$2.90\pm0.14$	$2.16\pm0.09$	$3.21\pm0.17$	$1.87\pm0.11$	$1.71\pm0.09$	$1.54\pm0.07$
pН	6.31	6.52	6.65	6.88	6.31	6.21	6.35
$C_U \cdot 10^7$	$3.16\pm0.41$	$5.62\pm0.73$	$4.90\pm0.64$	$7.59\pm0.99$	$8.51 \pm 1.11$	$3.89\pm0.51$	$4.37\pm0.57$
$C_P \cdot 10^7$	$3.98\pm0.52$	$7.94 \pm 1.03$	$6.46\pm0.84$	$13.2 \pm 1.7$	$7.76 \pm 1.01$	$5.62\pm0.73$	$7.08\pm0.92$
рН	8.68	8.77	8.85	9.65	9.54	9.54	9.89
$C_U \cdot 10^6$	$1.38\pm0.12$	$2.69\pm0.24$	$2.00\pm0.18$	$5.62\pm0.51$	$6.46\pm0.58$	$6.31\pm0.57$	$46.8\pm4.2$
$C_P \cdot 10^6$	$1.58\pm0.11$	$3.98\pm0.28$	$17.8\pm1.2$	$282\pm20$	$57.5\pm4.0$	$11.2\pm0.8$	$63.1\pm4.4$
рН	10.73	11.56	10.91	11.10	10.89	11.27	11.35
$C_U \cdot 10^4$	$0.36\pm0.02$	$0.98\pm0.06$	$1.58\pm0.10$	$1.05\pm0.06$	$0.85\pm0.05$	$2.19\pm0.13$	$1.62\pm0.10$
$C_P \cdot 10^3$	$0.32\pm0.02$	$2.82\pm0.14$	$3.24\pm0.16$	$3.09\pm0.16$	$2.82\pm0.14$	$3.02\pm0.15$	$2.51\pm0.13$
pН	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*
$C_U \cdot 10^5$	$7.08\pm0.43$	$6.31\pm0.38$	$6.76\pm0.41$	$6.31\pm0.38$	$5.62\pm0.34$	$6.03\pm0.36$	$11.2\pm0.7$
$C_P \cdot 10^3$	$2.98\pm0.17$	$2.63\pm0.15$	$3.09\pm0.17$	$3.10\pm0.17$	$2.95\pm0.16$	$2.93\pm0.16$	$2.82\pm0.16$
pН	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*
$C_{\rm U} \cdot 10^5$	$10.5 \pm 0.52$	$8.13 \pm 0.41$	$8.91 \pm 0.45$	$12.0\pm0.6$	$10.5\pm0.5$	$13.8\pm0.7$	$15.8\pm0.8$
$\overline{\mathrm{C}_{\mathrm{P}}\cdot 10^3}$	$4.17 \pm 0.19$	$3.16 \pm 0.14$	$3.16 \pm 0.14$	$3.12 \pm 0.14$	$2.88 \pm 0.13$	$2.69 \pm 0.12$	$2.63 \pm 0.12$
	$\begin{array}{c} A^{II}, n \\ pH, C \\ pH \\ C_U \cdot 10^3 \\ C_P \cdot 10^3 \\ C_A \cdot 10^3 \\ PH \\ C_U \cdot 10^4 \\ C_P \cdot 10^4 \\ C_P \cdot 10^4 \\ C_P \cdot 10^4 \\ C_H \cdot 10^5 \\ C_P \cdot 10^5 \\ C_P \cdot 10^5 \\ C_P \cdot 10^5 \\ C_P \cdot 10^7 \\ PH \\ C_U \cdot 10^7 \\ C_P \cdot 10^7 \\ PH \\ C_U \cdot 10^6 \\ PH \\ C_U \cdot 10^5 \\ C_P \cdot 10^3 \\ PH \\ C_U \cdot 10^5 \\ C_P \cdot 10^5 \\ C$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$

**Таблица 3.35.** Концентрации U(VI), P(V) и A(II) в насыщенных водных растворах, полученных растворением соединений  $A^{II}(PUO_6)_2 \cdot nH_2O(25^{\circ}C)$ 

\* - рассчитано по концентрации NaOH
217

раство-	$A^{II}$ n							
ритель	pH, C	Mn, 12	Co, 12	Ni, 12	Cu, 8	Zn, 12	Cd, 10	Pb, 8
	pH	1.40	1.45	1.45	1.42	1.42	1.32	1.32
$1.10^{-1}$ M	$C_U \cdot 10^3$	$8.51\pm0.26$	$7.41 \pm 0.22$	$7.18\pm0.22$	$7.59\pm0.22$	$8.34\pm0.25$	$10.0 \pm 0.3$	$9.33\pm0.28$
HClO <sub>4</sub>	$C_{As} \cdot 10^3$	$8.91\pm0.27$	8.51 ± 0.26	$7.48\pm0.22$	$7.76 \pm 0.23$	$7.38\pm0.22$	$8.91 \pm 0.27$	$8.13 \pm 0.24$
	$C_{M} \cdot 10^{3}$	$5.13 \pm 0.26$	$4.57\pm0.23$	$5.13 \pm 0.26$	$5.25 \pm 0.26$	$5.01 \pm 0.25$	$5.62 \pm 0.28$	$4.65 \pm 0.23$
	pН	2.16	2.01	2.10	2.02	1.93	2.11	2.00
$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$C_{\rm U} \cdot 10^3$	$1.21\pm0.05$	$1.21 \pm 0.05$	$1.05\pm0.04$	$2.09\pm0.08$	$2.24\pm0.09$	$1.13\pm0.05$	$0.86 \pm 0.03$
HClO <sub>4</sub>	$C_{As} \cdot 10^3$	$1.02\pm0.04$	$1.08 \pm 0.04$	$0.85\pm0.03$	$2.10\pm0.08$	$2.40 \pm 0.10$	$1.05 \pm 0.04$	$0.97\pm0.04$
	$C_{M} \cdot 10^{3}$	$0.51 \pm 0.04$	$0.51 \pm 0.03$	$0.46\pm0.03$	$1.02\pm0.05$	$1.15 \pm 0.07$	$0.48\pm0.03$	$(0.46 \pm 0.03$
	pН	3.08	3.06	3.08	3.17	3.05	3.06	3.10
$1.10^{-3}$ M	$C_{\rm U} \cdot 10^4$	$1.02\pm0.05$	$1.18\pm0.06$	$0.94\pm0.05$	$0.85\pm0.04$	$1.35 \pm 0.07$	$0.93\pm0.05$	$0.56\pm0.03$
HClO <sub>4</sub>	$C_{As} \cdot 10^4$	$1.25\pm0.06$	$1.03 \pm 0.05$	$0.95\pm0.05$	$0.99 \pm 0.05)$	$1.17\pm0.06$	$1.07\pm0.05$	$0.57\pm0.03$
	$C_{M} \cdot 10^4$	$0.52\pm0.03$	$0.50\pm0.03$	$0.47\pm0.03$	$0.46\pm0.03$	$0.56\pm0.05$	$0.49\pm0.03$	$0.29\pm0.02$
	pН	6.24	6.41	6.45	5.98	6.32	6.21	6.21
H <sub>2</sub> O	$C_{\rm U} \cdot 10^6$	$2.00\pm0.14$	$1.23\pm0.08$	$1.29\pm0.09$	$1.51 \pm 0.12$	$1.10 \pm 0.09$	$1.32 \pm 0.11$	$1.45 \pm 0.12$
	$C_{As} \cdot 10^6$	$3.98\pm0.24$	$2.34 \pm 0.14$	$2.00\pm0.12$	$2.88\pm0.17$	$2.00 \pm 0.12$	$2.00\pm0.12$	$1.51\pm0.09$
	pН	7.64	8.87	7.85	9.55	7.99	8.80	9.89
$1.10^{-3}$ M	$C_U \cdot 10^6$	$2.24\pm0.13$	$4.47\pm0.27$	$1.51\pm0.09$	$6.99\pm0.42$	$1.51\pm0.11$	$5.89\pm0.41$	$93.3\pm5.6$
NaOH	$C_{As} \cdot 10^6$	$4.17\pm0.17$	$8.32\pm0.33$	$2.29\pm0.09$	$1380\pm50$	$2.51\pm0.10$	$11.2 \pm 0.5$	$158\pm 6$
	pН	10.77	11.60	10.91	11.10	10.79	11.60	10.95
$1.10^{-2}$ M	$C_U \cdot 10^5$	$5.25\pm0.26$	$11.5\pm0.6$	$7.76\pm0.38$	$13.5\pm0.5$	$0.73\pm0.03$	$18.2\pm0.7$	$14.8\pm0.6$
NaOH	$C_{As} \cdot 10^3$	$3.31\pm0.10$	$2.95\pm0.09$	$2.33\pm0.07$	$2.51\pm0.08$	$3.31\pm0.10$	$2.40\pm0.07$	$2.33\pm0.07$
	pН	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*
$1.10^{-1}$ M	$C_U \cdot 10^5$	$3.47\pm0.17$	$3.55\pm0.18$	$0.41\pm0.02$	$4.07\pm0.20$	$3.98\pm0.20$	$4.68\pm0.23$	$6.31\pm0.32$
NaOH	$C_{As} \cdot 10^3$	$2.88\pm0.09$	$2.75\pm0.08$	$2.57\pm0.08$	$2.75\pm0.08$	$2.63\pm0.08$	$2.48\pm0.06$	$2.55\pm0.08$
	pН	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*
1 M	$C_U \cdot 10^5$	$8.51 \pm 0.34$	$9.12 \pm 0.37$	$10.5 \pm 0.4$	$9.55 \pm 0.38$	$13.8 \pm 0.6$	$11.7 \pm 0.5$	$10.5 \pm 0.4$
NaOH	$C_{As} \cdot 10^3$	$2.63 \pm 0.11$	$2.75 \pm 0.11$	$2.34 \pm 0.09$	$3.02 \pm 0.12$	$2.57\pm0.10$	$2.63 \pm 0.11$	$2.53\pm0.10$

**Таблица 3.36.** Концентрации U(VI), As(V) и A(II) в насыщенных водных растворах, полученных растворением соединений  $A^{II}(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O_6$  (25°C)

ределяется соотношением элементов в исследуемых соединениях. В щелочных средах наблюдается расхождение расчетных кривых  $C_U$  и  $C_B$ , что является следствием конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов с образованием вторичных донных фаз, природа и массовая доля которых показана на Рисунке 3.24(а). При этом содержание B(V) в равновесном растворе соответствует его количеству в исходном соединении  $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ , а концентрация урана (VI) в растворе обусловлена растворимостью образующихся соединений вторичного происхождения, таких как полиуранаты d-переходных элементов, гидратированный оксид урана (VI) или диуранат натрия. Концентрация элементов A(II) при этом определяется растворимостью образующегося  $A^{II}(OH)_2$ .

Растворимость S уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов в области стабильности их состава и структуры определяется концентрациями урана (VI) (S =  $0.5 \cdot C_U$ ), B(V) (S =  $0.5 \cdot C_B$ ), элемента A(II) (S =  $C_A$ ) в насыщенных растворах и изменяется в широком диапазоне от  $10^{-7}$  моль/л в нейтральных растворах до  $10^{-3}$  моль/л в кислых средах. Такой ход кривых растворимости обусловлен изменением ионного состава равновесных растворов в кислой и щелочной области, приводящим к увеличению эффективных зарядов на ионных формах урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V) и d-переходного элемента (Рисунок 3.28).

Растворимость уранофосфатов d-переходных элементов несколько ниже, чем соответствующих ураноарсенатов в аналогичных условиях. Вид межслоевого атома A(II) не оказывает существенного влияния на величину растворимости исследуемых соединений и при одинаковых условиях растворимость соединений в пределах каждого ряда отличается не более чем в 2 – 3 раза. Для примера, расчетные значения S исследуемых фосфорных соединений урана при pH 7 варьируют в интервале  $(0.9 - 2.0) \cdot 10^{-7}$  моль/л в зависимости от вида элемента A<sup>II</sup>. Для ураноарсенатов аналогичный интервал смещен в область несколько больших концентраций  $(4.0 - 5.6) \cdot 10^{-7}$  моль/л [93, 152].

Несущественное влияние природы d-переходного элемента на химическую устойчивость уранофосфатов и ураноарсенатов проявляется в совпадении значе-



**Рисунок 3.28.** Диаграммы состояния U(VI) (а) и B(V) (б) в насыщенных водных растворах соединений  $Co(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ 

Таблица	a 3.37.	Произведения	растворимости	уранофосфатов	И	ураноарсенатов
$A^{II}(B^{V}U)$	$O_6)_2 \cdot nH_2$	<sub>2</sub> O (A <sup>II</sup> – Mn, Co	, Ni, Cu, Zn, Cd,	Pb) [93, 152]		

соединение	- lgK <sub>S</sub>	$\Delta_{ m r}{ m G}^{ m o}$ , кДж/моль	$-\Delta_{\mathrm{f}}\mathrm{G}^{\mathrm{o}}$ , кДж/моль
Mn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$50.2 \pm 0.4$	$287 \pm 8$	$6845 \pm 30$
Fe(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$49.5\pm0.8$	$283 \pm 8$	$6689\pm30$
Co(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$49.1\pm0.4$	$280\pm8$	$6661 \pm 30$
Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$49.3 \pm 0.4$	$282 \pm 8$	$6654\pm30$
Cu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$48.9\pm0.4$	$279\pm8$	$6540 \pm 30$
Zn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$49.3 \pm 0.4$	$283 \pm 8$	$6758 \pm 30$
Cd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$49.9\pm0.5$	$285\pm8$	$6690 \pm 30$
Pb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$50.3 \pm 0.3$	$287\pm8$	$6165 \pm 30$
Mn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	$45.1\pm0.4$	$258\pm8$	$6536\pm30$
Fe(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	$45.2\pm0.8$	$258\pm8$	$6384\pm30$
Co(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	$45.5\pm0.4$	$260 \pm 8$	$6361 \pm 30$
Ni(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	$45.6\pm0.4$	$260\pm8$	$6353\pm30$
Cu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	$45.0\pm0.4$	$257\pm8$	$6239\pm30$
Zn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	$45.1\pm0.4$	$257\pm8$	$6452\pm30$
$Cd(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	$45.4 \pm 0.5$	$259 \pm 8$	5910 ± 30
Pb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$46.3 \pm 0.3$	$258\pm8$	$5381 \pm 30$

ний произведений растворимости  $K_s$  внутри рядов соединений  $A^{II}(PUO_6)_2 \cdot nH_2O$  и  $A^{II}(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O$  в пределах погрешности эксперимента (Таблица 3.37).

Значения стандартных функций Гиббса растворения уранофосфатов и ураноарсенатов всех d-переходных элементов также незначительно отличаются друг от друга. Подобная закономерность хорошо согласуется с близостью размерных параметров и физико-химических свойств d- переходных элементов. При этом в целом наблюдается установленная ранее тенденция уменьшения K<sub>s</sub> с увеличением радиуса A<sup>II</sup>, хотя и выраженная в весьма незначительной степени. Это позволило нам по соответствующим зависимостям lgK<sub>s</sub> от r(A<sup>II</sup>) провести оценку значения произведений растворимости соединений Fe(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O и Fe(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, состояние которых в водных растворах не изучалось из-за большой склонности солей железа (II) к окислению в условиях воздушной атмосферы.

Для проверки адекватности предложенного в главе 2 физико-химического описания гетерогенной системы и полученных расчетных зависимостей на Рисунке 3.24(б) в виде точек были изображены экспериментальные концентрации урана (VI), B(V) и d-переходного элемента A(II) (Таблицы 3.35 – 3.36). На этом же рисунке для сравнения приведены известные литературные данные [161, 405, 406]. В целом наблюдается хорошее соответствие расчетных кривых и экспериментальных данных в широком интервале кислотности. Расхождение результатов для соединений меди, на наш взгляд, может быть обусловлено использованием в работах [161, 405, 406] образцов  $Cu(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ , полученных осаждением из сильнокислых растворов и возможным присутствием в них примеси HPUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. В пользу этого свидетельствует тот факт, что концентрация Cu(II) в водных растворах по данным авторов [161] практически на порядок меньше концентрации урана и элемента B(V), а значения pH насыщенных водных растворов существенно ниже, чем в растворах других d- переходных элементов [405, 406]. В тоже время имеет место хорошее соответствие наших результатов для уранофосфатов и ураноарсенатов марганца, кобальта, никеля, цинка и кадмия литературным данным, полученным в весьма узком интервале кислотности. Совпадение расчетных кривых и экспериментальных данных во всем исследованном интервале кислотности свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Подводя итог изучению растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов и свинца можно сказать, что качественный и количественный состав их насыщенных водных растворов и твердых фаз идентичен гетерогенным водно-солевым системам соединений щелочноземельных элементов. При присутствие структуре исследуемых соединений ЭТОМ В d-переходных элементов приводит к образованию в водных растворах устойчигидроксокомплексов, которые способствуют разрушению вых структуры  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O$  уже в слабощелочных средах. В целом растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов несколько выше, чем соединений щелочноземельных элементов.

# 3.5. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава А<sup>Ш</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>Ш</sup> – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B<sup>V</sup> – P, As) в водных растворах

Уранофосфаты и ураноарсенаты редкоземельных элементов наименее изучены среди всех соединений состава  $A^k(B^VUO_6)_k$ ·nH<sub>2</sub>O и в литературе нет ни одной публикации, посвященной определению их растворимости и исследованию состояния в водных средах. В то же время информация о химической устойчивости этих соединений представляет научный и практический интерес в связи преимущественным образованием редкоземельных элементов в процессе деления ядер урана в активной зоне реакторов и непосредственном их взаимодействии на послереакторных этапах ядерного топливного цикла. Кроме того, лантаноиды являются 4f-элементами и проявляют химическую аналогию с актиноидами, в атомах которых электронами заполняется 5f-подуровень. По этой причине уранофосфатные и ураноарсенатные системы редкоземельных элементов могут служить модельными аналогами для оценки химической устойчивости соединений урана с актиноидами, которые всегда присутствуют в значительных количествах в отработанном ядерном топливе, однако, непосредственное изучение которых весьма дорогостояще, трудоемко и сопряжено с большими техническими сложностями. В этой связи в данном разделе представлены результаты исследования гетерогенных водно-солевых систем соединений  $A^{III}(PUO_6)_3 \cdot nH_2O$  и  $A^{III}(AsUO_6)_3 \cdot nH_2O$ , позиции  $A^{III}$  в структуре которых занимают атомы редкоземельных элементов.

# 3.5.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2 O(A^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; <math>B^V - P, As)$ в водных растворах

Уранофосфаты и ураноарсенаты редкоземельных элементов являются формульными, рентгенографическими и ИК спектроскопическими аналогами, что в сочетании с близкими химическими свойствами редкоземельных элементов проявляется в аналогичном поведении всех соединений состава А<sup>III</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O в водных растворах. Также как и в случае изученных ранее соединений урана с фосфором, мышьяком, щелочными, щелочноземельными и d-переходными элементами наибольшее влияние на состояние гетерогенных водно-солевых систем уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов оказывает кислотность водного раствора. В зависимости от кислотности среды изменяется качественный и количественный состав твердой фазы и насыщенных водных растворов исследуемых систем. Кислотно-основные интервалы, в которых соединения А<sup>III</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O сохраняют состав, строение и физико-химические свойства при контакте с водными растворами, несущественно изменяются от природы межслоевого атома и для всех уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов находятся в пределах рН от 1 – 1.5 до 9 – 10 (Рисунок 3.29). При этом наблюдается установленная ранее закономерность, проявляющаяся в большей устойчивости уранофосфатов по сравнению с ураноарсенатами.



**Рисунок 3.29.** Кислотно-основные области существования  $A^{III}(PUO_6)_3 \cdot nH_2O$  (a) и  $A^{III}(AsUO_6)_3 \cdot nH_2O$  (б) и продуктов их конверсии

Аналогия в поведении исследуемых уранофосфатов и ураноарсенатов лантаноидов и изученных ранее соединений проявляется не только в близких кислотно-основных интервалах существования, но и в продуктах конверсии. Также как и все изученные ранее уранофосфаты и ураноарсенаты соединения редкоземельных элементов в кислых средах в твердой фазе конвертируют в соответствующие кислоты:

$$A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 3H^{+} + (12-n)H_{2}O \leftrightarrow A^{3+} + 3HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O_{(\kappa)}.$$
(3.27)

Конверсия в случае уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов происходит в более кислых средах, что хорошо согласуется с классическими представлениями о реакциях ионного обмена и лучшей способностью ионообменной матрицы удерживать ионы с большим зарядом. С точки зрения равновесной термодинамики реакция ионного обмена между твердой фазой и водным раствором (3.27) является самопроизвольной и может протекать в исследуемых системах при стандартных условиях, о чем свидетельствуют отрицательные значения стандартных функций Гиббса этих реакций для всех соединений ряда  $A^{III}(B^VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ , представленные в Таблице 3.38.

Соотнистио	$\Delta_{\rm r}$	G⁰, кДж/м	ОЛЬ	Соединение	$\Delta_{r}$	G°, кДж/м	ОЛЬ
Соединение	(3.27)	(3.28)	(3.29)		(3.27)	(3.28)	(3.29)
$La(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	- 29.1	- 238.3	- 156.0	La(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 11.4	- 258.3	- 176.0
$Ce(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	- 27.4	- 300.2	- 217.9	Ce(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 10.3	- 320.7	- 238.5
Pr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	- 27.4	- 295.3	- 213.0	Pr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 9.7	- 315.2	- 233.0
Nd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	- 27.4	- 267.9	- 185.6	Nd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 9.7	- 387.9	- 205.6
Sm(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	- 26.8	- 298.1	- 215.8	Sm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 9.7	- 318.6	- 236.4
Eu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	- 27.4	- 312.7	- 230.4	Eu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 10.8	- 333.8	- 251.5
Gd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	- 30.3	- 317.5	- 235.2	Gd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 12.6	- 337.4	- 255.2
$Tb(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	- 28.0	- 312.0	- 229.7	Tb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 10.8	- 332.5	- 250.3
Dy(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	- 26.8	- 263.7	- 181.4	Dy(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 9.7	- 284.2	- 202.0
Ho(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	- 26.8	- 312.3	- 230.1	Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 9.1	- 332.3	- 250.0
Er(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	- 28.0	- 313.4	- 231.2	Er(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 8.6	- 331.7	- 249.4
$Tm(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	- 27.4	- 312.9	- 230.6	Tm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 8.0	- 331.1	- 248.9
Yb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	- 28	- 314.0	- 231.7	Yb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 8.0	- 331.7	- 249.4
$Lu(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	- 29.1	- 316.8	- 234.6	Lu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 8.6	- 334.0	- 251.7
$Y(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	- 40.5	- 314.1	- 231.8	Y(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	- 12.0	-323.2	- 241.0

**Таблица 3.38.** Стандартные функции Гиббса реакций конверсии соединений  $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O(A^{III} - La - Lu, Y)$  в соответствующие диуранаты (3.27 – 3.29)

Структура уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов, также как и соединений d-переходных элементов, начинает разрушаться уже в слабощелочных растворах. При этом в твердой фазе образуются соединения урана и редкоземельных элементов разного состава и различной степени кристалличности. Эти факты, наряду с отсутствием в литературе какой-либо информации об уранатах редкоземельных элементов, затрудняют точную идентификацию веществ в донной фазе в рассматриваемых условиях. В равновесии с сильнощелочными растворами в 0.1 моль/л NaOH и при больших концентрациях щелочи кристаллизуется хорошо воспроизводимая фаза диураната натрия. В соответствии с изложенными результатами эксперимента процессы конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов лантоноидов в щелочных средах можно отобразить уравнениями следующих химических реакций:

$$A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 9OH^{-} \leftrightarrow \leftrightarrow 3UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{(\kappa)} + A^{III}(OH)_{3(\tau)} + 3B^{V}O_{4}^{-3-} + (n-3.75)H_{2}O(9 < pH < 11); (3.28)$$

$$A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 3Na^{+} + 12OH^{-} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow 1.5 \text{Na}_2 \text{U}_2 \text{O}_{7(\kappa)} + \text{A}^{\text{III}}(\text{OH})_{3(\tau)} + 3\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4^{-3-} + (n+4.5)\text{H}_2\text{O} \qquad (\text{pH} > 11). \quad (3.29)$$

Самопроизвольное протекание этих реакций в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов исследуемых элементов А<sup>III</sup> подтверждают и термодинамические расчеты. Из Таблицы 3.38 видно, что стандартные функции Гиббса реакций конверсии (3.28 – 3.29) для всех соединений редкоземельных элементов характеризуются достаточно большими отрицательными значениями.

Таким образом, проведенные исследования твердых фаз гетерогенных водно-солевых систем уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов свидетельствуют о близких кислотно-основных интервалах существования всех соединений состава  $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$ . В целом по состоянию в водных растворах они проявляют наибольшую аналогию с изученными ранее уранофосфатами и ураноарсенатами d-переходных элементов  $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ . Это обусловлено аналогичным строением уранофосфатов и ураноарсенатов различного состава и склонностью атомов межслоевых элементов  $A^{III}$  и  $A^{II}$  к гидролизу в водных растворах с образованием в щелочных средах труднорастворимых соединений различного состава и строения.

# 3.5.2. Исследование продуктов конверсии соединений $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2 O(A^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B<sup>V</sup> – P, As)$

С целью идентификации продуктов коверсии и выяснения причин разрушения структуры уранофосфатов и ураноарсенатов  $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$  в слабощелочных растворах была поставлена задача получения и исследования состава, строения и свойств уранатов редкоземельных элементов, существование которых возможно в водных растворах.

Для получения соединений урана (VI) с редкоземельными элементами использовали синтетический аналог минерала скупита UO<sub>3</sub>·2.25H<sub>2</sub>O, который является источником основных кислородных полиэдров урана (VI), необходимых для получения полиуранатов, и водный раствор А<sup>III</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Синтез проводили в стальном автоклаве при 200°С в течение 5 – 10 часов [168, 169].

В соответствии с лантаноидным сжатием размерные параметры атомов A<sup>III</sup> уменьшаются от 1.01 Å для церия до 0.86 Å для лютеция [379]. Различие в ионных радиусах первого и последнего лантаноида достигает 22 % и это не может не проявляться в составе и строении образуемых соединений. Так, в группе цериевых земель отношение ионных радиусов церия (1.01 Å) и гадолиния (0.938 Å) к ионному радиусу кислорода (1.35 Å), характеризующее координационные возможности лантаноидов, лежит в интервале 0.69 – 0.74. Этот интервал характерен для семерной и более высокой координации. В группе иттриевых земель аналогичный интервал отношений для тербия  $r(Tb^{3+})/r(O^{2-}) = 0.68$  и лютеция  $r(Lu^{3+})/r(O^{2-}) =$ 0.64, а такие отношения характерны для шестерной координации [15]. Таким образом, полная формульная, функциональная и структурная аналогия для соединений всего ряда редкоземельных элементов, включая лантан и иттрий, маловероятна. Этот вывод подтверждают и результаты экспериментального исследования полученных нами соединений урана с редкоземельными элементами. При взаимодействии гидратированных оксидов урана (VI) с водными растворами солей A(III) в гидротермальных условиях аналогичные между собой по составу и строению полиуранаты образуются при участии La, Ce, Pr, Nd и Sm. Европий и гадолиний в аналогичных условиях образуют плохо сформированные фазы с большим содержанием не идентифицируемых примесей. Следующие за гадолинием тербий и другие лантаноиды, включая лютеций, в таких же условиях образуют индивидуальные и хорошо сформированные кристаллические фазы другого состава и строения.

В Таблице 3.39 приведены результаты химического анализа образцов полученных индивидуальных соединений. Полиуранаты от лантана до самария являются формульными аналогами и образуют кристаллогидраты состава А<sup>III</sup>U<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O. Тербий и другие редкоземельные элементы, включая Lu, обра-

Соотнионно	$A_2^{III}O_3$	, масс %	UO3, N	1acc %	Н₂О, м	acc %	$r(A^{3+}), Å$	$r(A^{3+})/r(O^{2-})$		
Соединение	найд.	выч.	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.	[379]			
LaU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O	14.31	14.43	75.89	76.00	9.51	9.57	1.032	0.74		
CeU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O	14.43	14.52	75.86	75.92	9.48	9.56	1.010	0.72		
$PrU_3O_{10.5}$ ·6H <sub>2</sub> O	14.49	14.58	75.79	75.87	9.47	9.55	0.990	0.71		
NdU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O	14.47	14.83	75.58	75.65	9.44	9.52	0.983	0.70		
$SmU_3O_{10.5}$ · $6H_2O$	15.19	15.29	75.13	75.24	9.38	9.47	0.958	0.69		
TbU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	24.17	24.23	75.58	75.77	_	_	0.923	0.66		
DyU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	24.48	24.59	75.33	75.41	_	_	0.912	0.65		
HoU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	24.74	24.83	75.07	75.17	_	_	0.901	0.64		
ErU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	24.99	25.06	74.83	74.94	_	_	0.890	0.64		
$TmU_2O_{7.5}$	25.11	25.22	74.67	74.78	_	_	0.880	0.63		
YbU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	25.55	25.62	74.28	74.38	_	_	0.868	0.62		
$LuU_2O_{7.5}$	25.71	25.80	74.14	74.20	_	_	0.861	0.61		
YU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	16.31	16.48	83.47	83.52	_	_	0.900	0.64		

**Таблица 3.39.** Результаты химического анализа полиуранатов редкоземельных элементов [168, 169]



**Рисунок 3.30.** Рентгенограммы LaU<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O (а) и HoU<sub>2</sub>O<sub>7.5</sub> (б)

зуют другое семейство структурно эквивалентных соединений с общей формулой  $A^{III}U_2O_{7.5}$ . Подтверждением фазовой индивидуальности и кристаллографического подобия соединений редкоземельных элементов цериевой группы  $A^{III}U_3O_{10.5}$ ·6H<sub>2</sub>O и иттриевой группы  $A^{III}U_2O_{7.5}$  являются приведенные в Таблице 3.40 рентгенографические данные. Соединения каждого ряда легко воспроизводимы при повторных синтезах и в пределах каждого из них наблюдаются близкие значения межплоскостных расстояний и одинаковая интенсивность дифракционных мак-

$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	d, Å	I, %	d,	, Å	I, %	6 d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							LaU <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	$_{0.5} \cdot 6H_2$	)				
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	7.047	49	3.4	476	96	2.765	19	2.455	24	2.168	16	1.919	33
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	6.018	20	3.1	115	100	) 2.475	23	2.278	22	2.001	33	1.883	12
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $							$CeU_3O_1$	<sub>0.5</sub> ·6H <sub>2</sub> (	C				
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	7.081	51	3.4	493	95	2.768	18	2.438	25	2.167	14	1.938	29
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	6.059	19	3.1	127	100	) 2.475	21	2.281	12	2.003	33	1.894	13
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							PrU <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	$0.5 \cdot 6H_2C$	)				
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	7.036	48	3.4	491	91	2.767	16	2.349	27	2.165	11	1.921	31
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	6.115	21	3.1	110	100	) 2.438	21	2.273	14	2.004	34	1.905	18
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$NdU_{3}O_{10.5} \cdot 6H_{2}O$												
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	7.025	49	3.4	472	87	2.756	11	2.348	28	-	-	1.931	28
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	5.961	19	3.1	114	100	2.463	19	2.275	9	2.001	19	1.883	9
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$SmU_3O_{10.5}$ $6H_2O$												
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	7.047	47	3.4	474	96	2.755	15	2.348	30	2.155	9	1.931	22
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	6.009	18	3.1	106	100	) 2.463	18	2.275	15	2.001	19	1.881	11
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	TbU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>												
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	4.179	4.12	75	3.4	39	100	2.861	8	2.0	87	8	1.963	8
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	3.551	8		3.1	89	12	2.650	59	1.9	89	12		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	DyU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>												
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	4.169	36	5	3.4	437	100	2.856	6	2.0	85	6	1.963	9
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	3.5147	7 6		3.1	80	19	2.649	59	1.9	87	12		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							HoU	$_{2}O_{7.5}$					
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4.156	33	3	3.4	37	100	3.845	9	2.0	77	7	1.934	6
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	3.537	8		3.1	.84	23	2.650	50	1.9	84	14		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							ErU	$_{2}O_{7.5}$					
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4.152	33	3	3.4	-36	100	2.857	8	2.06	57	8	1.936	6
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	3.531	6		3.1	81	21	2.637	51	1.99	91	14		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							TmU	$V_2O_{7.5}$					
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	4.133	31		3.4	32	100	2.855	6	2.0	63	5	1.931	7
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	3.529	7		3.1	88	18	2.635	53	1.9	81	13		
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $							YbU	$_{2}O_{7.5}$					
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	4.128	39	)	3.4	430	100	2.855	8	2.0	59	8	1.929	7
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	3.485	8		3.1	85	19	2.630	58	1.9	77	12		
4.099       36       3.429       100       2.860       7       2.057       6       1.929       8         3.489       8       3.183       12       2.629       56       1.971       16           YU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>							LuU	$_{2}O_{75}$	·	•			
3.489 8 3.183 12 2.629 56 1.971 16 YU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	4.099	4.099 36 3.429 100 2.860 7 2.057 6 1.929 8											
YU <sub>2</sub> O <sub>75</sub>	3.489	8		3.1	83	12	2.629	56	1.9	71	16		
1.129 37 3.425 100 2.833 6 2.059 7 1.921 10	1.129												
3.529 9 3.188 8 2.637 56 1.976 15	3.529	9		3.1	88	8	2.637	56	1.9	76	15		

**Таблица 3.40.** Рентгенографические характеристики полиуранатов редкоземельных элементов [168, 169]

симумов. На Рисунке 3.30 приведены типичные для исследуемых соединений каждой группы дифрактограммы триураната лантана и диураната гольмия. На дифрактограммах  $A^{III}U_3O_{10.5}$ · $6H_2O$  в области малых углов 20 присутствуют весьма интенсивные максимумы отражения, свидетельствующие о слоистом характере структуры. По данным ИК спектроскопии и термографии слои вида  $[(UO_2)_3O_{4.5}]_{2\infty}^{\delta-}$  или  $[U_3O_{10.5}]_{2\infty}^{\delta-}$ , содержащие только полиэдры урана и в их составе уранильные группы, объединены в трехмерную решетку межслоевыми атомами редкоземельных элементов в координационном окружении молекулярной H<sub>2</sub>O. Судя по отсутствию на дифрактограмме соединения гольмия и его аналогов состава  $A^{III}U_2O_{7.5}$  максимумов отражения в области малых улов 20, характерных для уранильных соединений, слоистый тип структуры полиураната гольмия и других редкоземельных элементов иттриевой группы не реализуется.

Для оценки функционального состава исследуемых полиуранатов и состояния в них воды было проведено ИК спектроскопическое исследование. Все представленные в Таблице 3.41 спектральные данные соединений А<sup>III</sup>U<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O весьма просты и характеристичны. Они содержат три группы колебательных частот: молекулярной H<sub>2</sub>O, групп

$$A^{III} \stackrel{\frown}{\frown} O \begin{pmatrix} H \\ H \end{pmatrix}$$

и уранильных связей. Для молекул H<sub>2</sub>O в газовой фазе, свободных от участия в образовании каких-либо связей, характерна полоса деформационных колебаний при 1595 см<sup>-1</sup> [213]. Эта полоса является своеобразным индикатором молекулярной индивидуальности H<sub>2</sub>O. Ее участие в образовании H-связей по схеме

приводит к увеличению валентного угла  $\alpha$  и смещению полосы деформационных колебаний H<sub>2</sub>O в коротковолновую область 1612 – 1617 см<sup>-1</sup>. Соответствующие этому виду молекулярной H<sub>2</sub>O полосы валентных колебаний не разделены на v<sub>s</sub> и v<sub>as</sub> и представлены в спектрах обобщенными полосами в области 3380 – 3488 см<sup>-1</sup>.

Соединение	v(H <sub>2</sub> O), см <sup>-1</sup>	v(M <sup>III</sup> (О-Н)), см <sup>-1</sup>	δ(H <sub>2</sub> O), см <sup>-1</sup>	$\nu({\rm UO_2}^{2+}),  {\rm cm}^{-1}$
LaU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3388	3206	1615	865
$CeU_3O_{10.5}$ ·6H <sub>2</sub> O	3379	3227	1616	874
$PrU_{3}O_{10.5}$ · $6H_{2}O$	3378	3207	1614	864
$NdU_{3}O_{10.5} \cdot 6H_{2}O$	3376	3215	1617	870
$SmU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	3380	3229	1612	868
TbU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	_	_	_	871
DyU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	—	—	—	871
HoU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	—	_	—	869
ErU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	_	_	—	871
$TmU_2O_{7.5}$	—	—	—	868
YbU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	_	_	—	870
$LuU_2O_{7.5}$	_	_	_	871
YU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>	_	_	_	881

**Таблица 3.41.** Отнесение полос в ИК спектрах уранатов редкоземельных элементов [168, 169]

Приведенные в Таблице 3.41 спектральные данные содержат полосы средней интенсивности в виде плеча 3200 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям v(A<sup>III</sup>O – H) в координационном комплексе

Соответствующие данному комплексу полосы валентных колебаний  $v(A^{III} - O)$  в спектрах отсутствуют, т.к. расположены за пределами рабочего диапазона спектрометра. В области валентных колебаний уранильной группы все спектры содержат только одну весьма интенсивную полосу  $v_{as}$  в интервале 868 – 872 см<sup>-1</sup>, что может являться следствием линейности и равноплечности уранильной группы. На Рисунке 3.31 в качестве примера приведен вид спектра LaU<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Для установления механизма дегидратации полиуранатов  $A^{III}U_3O_{10.5}$ ·6H<sub>2</sub>O и оценки места H<sub>2</sub>O в их структуре было проведено термографическое исследование. На Рисунке 3.32 приведена термограмма LaU<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O, записанная со скоростью 10 град/мин. Термограммы полиуранатов Ce, Pr, Nd, Sm незначительно отличаются лишь температурными интервалами дегидратации. Удаление двух молекул H<sub>2</sub>O на формульную единицу LaU<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O проходит одностадийно в соответствии с первым эндоэффектом на кривой ДТА при 66°C без изменения



Рисунок 3.31. ИК спектр соединения состава LaU<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O



Рисунок 3.32. Термограмма соединения состава LaU<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O

рентгенографических данных. Последующее удаление четырех молекул  $H_2O$  при 216°C происходит одностадийно и сопровождается разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния. Продукты дегидратации в виде аморфных оксидов UO<sub>3</sub> и Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> взаимодействуют с образованием в интервале температур 600 – 800°C новых кристаллических соединений состава LnU<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>. Полиуранаты La, Ce, Pr, Nd, Sm данного состава являются полными кристаллографическими аналогами.

В ИК спектре соединений  $A^{III}U_2O_{7.5}$  присутствует единственная полоса поглощения в интервале 868 – 871 см<sup>-1</sup> соответствующая антисимметричному

валентному колебанию v<sub>as</sub> групп [ О<sup>----</sup> U<sup>---</sup> O ]<sup>2+</sup> (Таблица 3.41). В соответствии с литературными данными полоса  $v_{as}(UO_2^{2+})$  в уран-кислородном полиэдре с шестерной координацией U(VI) расположена в области 935 – 940 см<sup>-1</sup>. Семерная координация приводит к удлинению связей О----- И в уранильной группе и понижению волнового числа до 900 – 915 см<sup>-1</sup> [15]. Наблюдаемые нами значения v<sub>as</sub>(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) при 868 – 871 см<sup>-1</sup> в спектрах диуранатов А(III) также является следствием удлинения связей О<sup>----</sup>U. Это приводит к ослаблению роли уранильной группировки в формировании слоистого типа структуры. Для  $A^{III}U_2O_75$ типа структуры нами подтверждения каркасного выполнены высокотемпературные рентгеновские измерения в широком интервале температур 20 – 1000°С с температурным шагом 50°С. В результате установлено, что каждое из исследуемых соединений проявляет высокую температурную устойчивость, а их рентгенограммы сохраняют полностью идентичные наборы дифракционных максимумов отражения до 900°С. При температурах выше 900°С происходит преврашение М<sup>III</sup>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 5 в сложные оксилы состава А<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4UO<sub>3</sub>.

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, полиуранаты редкоземельных элементов можно разделить на две группы в соответствии с размерными параметрами атомов  $A^{III}$ . В первой группе состава  $A^{III}U_3O_{10.5}$ ·  $6H_2O$  ( $A^{III}$  – La, Ce, Pr, Nd, Sm) реализуется слоистый мотив структуры и координация полиэдров межслоевого атома выше семерной. Вторая группа полиуранатов состава  $A^{III}U_2O_{7.5}$  ( $A^{III}$  – Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) характеризуется каркасным строением, устойчивым в широком интервале температур, и октаэдрической координацией редкоземельных элементов.

# 3.5.3. Растворимость соединений $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$ ( $A^{III} - La$ , Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; $B^V - P$ , As) в водных растворах

Концентрации урана (VI)  $C_U$ , фосфора (V), мышьяка (V)  $C_B$  и редкоземельных элементов  $C_{A}$ В насыщенных водных растворах соединений А<sup>III</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>О представлены в Таблицах 3.42 – 3.43. На основании анализа данных этих таблиц можно утверждать, что наиболее существенное влияние на концентрацию урана и других структурообразующих элементов в гетерогенных водно-солевых системах исследуемых соединений оказывает кислотность водного раствора. В зависимости от pH изменяются не только абсолютные значения C<sub>U</sub>, С<sub>в</sub> и С<sub>А</sub>, но и их соотношение, что хорошо согласуется с установленными процессами конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов. В широком интервале рН от 1 – 1.5 до 9 – 10, в котором исследуемые соединения сохраняют свою структуру, концентрации урана и элемента В<sup>V</sup> совпадают в пределах погрешности эксперимента. В этих условиях концентрация редкоземельного элемента в три раза меньше С<sub>И</sub> и С<sub>В</sub>. Наблюдаемые соотношения обусловлены стехиометрией соединений  $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$  и свидетельствуют о конгруэнтном растворении уранофосфатов и ураноарсенатов и эквивалентном переходе в раствор урана (VI), B(V) и A(III). В кислых средах, в которых происходит конверсия исследуемых соединений в уранофосфорную и ураномышьяковую кислоты, ионы водорода полностью вытесняют А<sup>III</sup> из твердой фазы и С<sub>А</sub> становится постоянной. Концентрации урана (VI) и элемента B(V) в этих условиях совпадают и определяются растворимостью образующейся HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O. В щелочных растворах экспериментально установленные C<sub>U</sub> и C<sub>B</sub> отличаются в 10 и более раз, что объясняется разрушением структуры уранофосфатов и ураноарсенатов и образованием труднорастворимых соединений вторичного происхождения, обогащенных ураном и редкоземельным элементом. Растворимость последних и обусловливает содержание U(VI) и A(III) в растворе в этих условиях. Фосфор (V) и мышьяк (V) при этом не удерживаются в твердой фазе и полностью выщелачиваются в водфазу. Bce ную изложенные здесь закономерности идентичны тем,

раство- ритель	А <sup>III</sup> ,n=18 pH С,моль/л	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
	pН	1.34	1.52	1.59	1.49	1.43	1.59	1.32	1.32	1.46	1.38	1.49	1.32	1.39	1.32
$1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$	$C_{\rm U} \cdot 10^3$	3.39	1.07	1.55	2.19	2.04	1.58	2.51	3.02	2.09	2.21	2.20	2.85	2.84	3.09
HClO <sub>4</sub>	$C_P \cdot 10^3$	2.69	1.62	1.74	2.04	2.69	2.69	2.69	2.69	2.64	2.72	2.64	2.85	2.85	2.69
	$C_A \cdot 10^3$	4.29	0.48	0.50	0.47	0.48	0.47	0.51	0.46	0.44	0.41	0.75	0.48	0.49	4.74
	pН	2.04	2.18	2.37	2.38	2.21	2.14	2.20	2.20	2.12	2.24	2.25	2.20	2.27	2.20
$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^4$	4.57	4.57	2.63	3.31	4.74	4.52	5.08	4.87	4.18	4.83	4.19	4.86	4.50	4.50
HClO <sub>4</sub>	$C_P \cdot 10^4$	4.57	5.75	2.95	3.16	4.33	4.68	5.75	4.74	4.18	4.32	4.18	4.40	4.50	4.42
	$C_A \cdot 10^4$	1.05	1.10	1.11	1.08	1.15	1.03	1.38	1.01	1.13	1.12	1.05	1.37	1.17	1.01
_	pН	3.04	3.17	3.32	3.15	3.06	3.19	3.72	3.72	3.18	3.21	3.17	3.72	3.56	3.72
$1.10^{-3}$ M	$C_U \cdot 10^5$	8.91	3.72	5.13	4.07	7.24	5.75	2.45	2.45	2.64	3.84	5.64	2.26	2.26	2.06
HClO <sub>4</sub>	$C_P \cdot 10^5$	5.62	3.39	4.57	4.79	6.76	4.57	2.15	2.15	4.18	6.98	4.18	2.15	2.15	2.15
	$C_A \cdot 10^5$	0.90	1.29	0.71	1.00	1.07	1.13	0.38	0.41	0.76	0.62	0.87	0.35	0.32	2.69
	pН	6.46	6.36	6.21	6.36	6.78	6.36	6.46	6.46	6.46	6.53	6.36	6.56	6.36	6.38
H <sub>2</sub> O	$C_U \cdot 10^7$	3.24	3.72	4.37	3.24	3.24	4.07	4.07	2.05	3.32	2.73	4.18	3.20	3.57	3.40
	$C_P \cdot 10^7$	4.90	5.37	7.59	4.90	3.89	4.90	4.90	3.39	3.02	4.51	7.14	4.18	4.51	5.68
	pН	9.57	9.28	9.30	9.37	9.47	9.35	9.17	9.19	9.18	9.17	9.13	9.29	9.20	9.45
$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^6$	4.17	4.57	4.17	4.17	6.61	2.95	3.34	4.11	4.17	4.51	4.18	4.51	4.50	4.29
NaOH	$C_P \cdot 10^6$	4.90	5.25	53.7	63.1	8.13	89.1	504	221	240	358	341	517	285	684
_	pН	10.96	10.86	10.66	10.86	10.86	10.86	10.86	10.96	10.85	10.73	10.86	10.56	10.85	10.88
$1 \cdot 10^{-2} M$	$C_U \cdot 10^4$	2.40	2.00	1.26	2.00	2.40	2.40	2.26	2.10	2.26	1.53	2.09	1.43	2.32	2.10
NaOH	$C_P \cdot 10^3$	3.39	0.17	2.88	3.24	1.23	2.85	3.57	2.09	3.39	3.50	2.70	2.26	2.16	2.59
	pH*	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^5$	5.37	6.31	8.13	5.37	5.50	5.37	4.20	5.68	5.68	5.67	5.89	5.68	5.87	5.40
NaOH	$\overline{\mathrm{C}_{\mathrm{P}} \cdot 10^3}$	3.16	2.82	3.16	3.16	2.63	3.55	2.58	2.70	2.21	3.50	3.50	2.07	3.50	2.10
	pH*	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
1 M	$\overline{C_{U}} \cdot 10^4$	2.04	2.04	2.09	2.04	2.24	2.19	2.57	2.11	2.06	2.36	2.35	2.27	2.32	2.15
NaOH	$\overline{\mathrm{C}_{\mathrm{P}}\cdot 10^3}$	3.24	2.95	2.88	3.24	3.39	3.40	3.24	3.56	1.66	3.57	3.68	3.57	3.69	3.40

**Таблица 3.42.** Концентрации U (VI), P (V) и A (III) в насыщенных водных растворах соединений А<sup>III</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (25°C)

раство- ритель	А <sup>III</sup> ,n=18 pH С,моль/л	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
	pН	1.34	1.52	1.59	1.49	1.43	1.59	1.32	1.32	1.46	1.38	1.49	1.32	1.39	1.32
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^2$	1.60	1.15	1.32	1.35	1.29	1.38	1.41	3.88	3.88	0.96	0.96	0.96	0.96	1.79
HClO <sub>4</sub>	$C_{As} \cdot 10^2$	1.91	1.66	1.15	1.12	1.07	1.35	1.55	2.40	2.40	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
	$C_A \cdot 10^2$	0.01	0.29	8.91	1.72	1.65	1.83	1.93	4.68	4.68	1.44	1.44	1.44	1.44	2.27
_	pН	2.04	2.18	2.37	2.38	2.21	2.14	2.20	2.20	2.12	2.24	2.25	2.20	2.27	2.20
$1 \cdot 10^{-2} M$	$C_U \cdot 10^3$	1.09	0.85	1.45	1.15	0.74	1.07	1.56	1.79	1.16	1.21	1.40	1.13	9.80	1.02
HClO <sub>4</sub>	$C_{As} \cdot 10^3$	1.09	1.45	0.85	0.85	0.85	0.85	1.32	1.36	1.07	0.98	1.05	1.06	1.03	1.19
	$C_A \cdot 10^3$	3.38	0.44	0.35	1.43	1.02	1.36	2.00	2.24	1.52	1.54	1.75	1.48	1.32	1.42
	pН	3.04	3.17	3.32	3.15	3.06	3.19	3.72	3.72	3.72	3.18	3.21	3.17	3.56	3.72
$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^5$	9.82	2.51	3.63	3.63	3.63	2.29	2.29	11.3	10.3	10.3	4.68	18.5	9.55	9.55
HClO <sub>4</sub>	$C_{As} \cdot 10^5$	8.25	2.15	4.17	4.17	4.17	2.09	2.09	8.54	7.74	7.74	6.35	16.2	8.87	8.54
	$C_A \cdot 10^5$	3.27	1.01	1.57	5.02	5.02	2.99	2.99	14.1	12.9	12.9	6.79	23.9	12.5	12.4
	pН	6.63	6.36	6.21	6.25	6.25	6.25	6.32	6.36	6.38	6.31	6.50	6.35	6.46	6.63
H <sub>2</sub> O	$C_U \cdot 10^7$	8.71	8.32	8.32	7.76	7.76	7.76	7.76	7.76	8.71	7.76	7.76	5.89	5.89	5.89
	$C_{As} \cdot 10^7$	9.33	12.6	9.12	9.33	9.33	9.33	7.59	10.5	12.3	7.76	8.71	6.76	8.71	7.08
_	pН	9.90	9.07	9.07	9.30	9.66	9.40	9.40	9.59	9.62	9.74	9.74	9.74	9.74	9.92
$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^5$	2.40	0.77	0.24	0.77	1.35	0.77	1.00	1.86	1.17	1.48	1.82	0.81	1.51	3.39
NaOH	$C_{As} \cdot 10^3$	2.51	0.01	0.20	0.14	0.04	0.51	2.04	2.69	2.69	2.24	2.51	2.51	2.69	2.04
_	pН	11.17	10.80	11.18	11.18	11.18	11.10	11.28	11.39	11.41	11.31	11.25	11.25	11.25	11.31
$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^4$	3.63	6.46	5.62	6.46	4.37	6.46	3.89	5.50	4.37	2.52	3.16	3.63	3.63	3.80
NaOH	$C_{As} \cdot 10^3$	2.37	0.33	3.55	2.95	3.39	2.19	3.47	2.82	2.95	2.76	2.51	2.00	2.75	2.75
	pH*	12.78	12.02	12.35	12.39	12.46	12.35	12.42	12.72	12.72	12.68	12.63	12.80	12.70	12.78
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^5$	8.71	5.37	5.37	5.89	5.89	6.61	6.03	6.31	6.31	9.33	9.33	9.33	9.33	8.71
NaOH	$C_{As} \cdot 10^3$	3.39	3.16	2.95	2.95	3.39	2.51	3.89	2.51	3.55	3.24	3.24	2.14	3.39	3.39
	pH*	13.74	13.64	13.70	13.70	13.70	13.73	13.80	13.80	13.82	13.82	13.77	13.73	13.77	13.74
1 M	$C_U \cdot 10^4$	2.09	2.04	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	1.86	2.95	2.95	2.29	2.00	2.00	2.09
NaOH	$C_{As} \cdot 10^3$	3.31	3.24	2.95	2.95	4.47	2.88	3.24	2.34	3.24	2.82	2.82	2.29	3.16	3.31

**Таблица 3.43.** Концентрации U (VI), As (V) и A (III) в насыщенных водных растворах соединений А<sup>III</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (25°C)

что характерны для всех исследованных ранее уранофосфатов и ураноарсенатов элементов в степени окисления +1 и +2 и хорошо согласуются с теоретическими представлениями о составе и строении соединений  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ .

О растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов можно говорить лишь применительно к интервалу рН 1.5 – 9, в котором соединения сохраняют свой состав и строение. Растворимость в случае соединений состава А<sup>III</sup>(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O связана с концентрацией структурообразующих элементов в насыщенном водном растворе следующим соотношением S =  $C_A = C_U/3$  $= C_B/3$ . Растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов в области их устойсивости в зависимости от рН изменяется по параболической зависимости, минимум которой приходится на нейтральные растворы, где S принимает значения 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-6</sup> моль/л (Рисунок 3.33.). Концентрация вещества, перешедшего в насыщенный раствор, возрастает при увеличении кислотности и щелочности и на границе кислотно-основных интервалов существования исследуемых соединений она находится на уровне 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-4</sup> моль/л. В зависимости от природы межслоевого атома растворимость соединений при одинаковой кислотности мало изменяется и при рН 7 для уранофосфатов она варьирует в интервале (4.7 – 7.7)·10<sup>-8</sup> моль/л, а для ураноарсенатов –  $(1.1 - 1.5) \cdot 10^{-7}$  моль/л. Из этих цифр видно, что влияние природы элемента  $B^V$  на растворимость более заметно и также как и в случае соединений щелочных, щелочноземельных и d-переходных элементов наблюдается большая устойчивость фосфатных соединений по сравнению с арсенатными.

Данные о растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов были использованы для расчета значений произведений растворимости исследуемых соединений в соответствии со следующими уравнениями:

$$A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} \leftrightarrow A^{2+} + 3UO_{2}^{2+} + 3B^{V}O_{4}^{3-} + nH_{2}O, \qquad (3.30)$$

$$K_{s}(A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3} \cdot nH_{2}O) = a(A^{2+}) \cdot a(UO_{2}^{2+})^{3} \cdot a(B^{V}O_{4}^{3-})^{3}.$$
(3.31)



Рисунок 3.33. Зависимость растворимости соединений  $Pr(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$  (a, ◊) и  $Pr(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$  (a, △) от кислотности среды (линии – расчетные кривые, точки – экспериментальные значения  $S = [C_A + C_U/3 + C_B/3]/3$ )

Расчетные значения произведений растворимости представлены в Таблице 3.44. Из этой таблицы видно, что значения Ks всех соединений A<sup>III</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O на порядков несколько меньше, чем соединений А<sup>III</sup>(AsUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O с аналогичным видом межслоевого атома, что согласуется с большей устойчивостью уранофосфатов. Зависимость  $lgK_s$  от  $r(A^{3+})$  имеет вид типичный для большинства соединений редкоземельных элементов с характерным гадолиниевым изломом (Рисунок 3.34). Периодичность изменения свойств в группе соединений от церия до гадолиния и от тербия до лютеция обусловлена строением атомов редкоземельных элементов и аналогичной последовательностью заполнения f – оболочки первым и вторым электроном в соответствии с правилом Гунда. При этом гадолиний имеет наполовину заполненную f-оболочку и характеризуется высокой энергетической стабильностью атома, что находит отражение и в свойствах его соединений. Однако в целом аналогичное строение уранофосфатов и ураноарсенатов и близость свойств редкоземельных элементов обусловливают несущественное влияние природы межслоевого атома на растворимость и химическую устойчивость всех соединений ряда A<sup>III</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, что подтверждается и близкими значениями стандартных функций Гиббса реакций растворения.

		( 0)5 2	
соединение	$- lgK_S$	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль	$-\Delta_{\rm f} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль
La(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.5 \pm 0.6$	$402 \pm 16$	$11288\pm60$
Ce(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.8 \pm 0.6$	$404 \pm 16$	$11282\pm60$
$Pr(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	$70.8 \pm 0.6$	$404 \pm 16$	$11284 \pm 60$
Nd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.8 \pm 0.6$	$404 \pm 16$	$11277 \pm 60$
Sm(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.9 \pm 0.6$	$405 \pm 16$	$11269 \pm 60$
Eu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.8 \pm 0.6$	$404 \pm 16$	$11285 \pm 60$
Gd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.3 \pm 0.6$	$401 \pm 16$	$11263 \pm 60$
Tb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.7 \pm 0.6$	$404 \pm 16$	$11270 \pm 60$
Dy(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.9 \pm 0.6$	$405 \pm 16$	$11268 \pm 60$
Ho(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.9 \pm 0.6$	$405 \pm 16$	$11293 \pm 60$
$Er(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	$70.7 \pm 0.6$	$404 \pm 16$	$11277 \pm 60$
$Tm(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	$70.8 \pm 0.6$	$404 \pm 16$	$11277 \pm 60$
Yb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	$70.7 \pm 0.6$	$404 \pm 16$	$11251 \pm 60$
$Lu(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	$70.5 \pm 0.6$	$402 \pm 16$	$11237 \pm 60$
$Y(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	$68.5 \pm 0.5$	$391 \pm 16$	$11282 \pm 60$
$La(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	$67.0 \pm 0.5$	$382 \pm 12$	$9662 \pm 55$
Ce(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	$67.2 \pm 0.5$	$384 \pm 12$	$9656 \pm 55$
Pr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	$67.3 \pm 0.5$	$384 \pm 12$	$9659 \pm 55$
Nd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	$67.3 \pm 0.5$	$384 \pm 12$	$9651 \pm 55$
Sm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	$67.3 \pm 0.5$	$384 \pm 12$	$9642 \pm 55$
$Eu(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	$67.1 \pm 0.5$	$383 \pm 12$	$9658 \pm 55$
Gd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	$66.8 \pm 0.5$	$381 \pm 12$	$9538 \pm 55$
Tb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	$67.1 \pm 0.5$	$383 \pm 12$	$9644 \pm 55$
Dy(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	$67.3 \pm 0.5$	$384 \pm 12$	$9642 \pm 55$
Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	$67.4 \pm 0.5$	$385 \pm 12$	$9668 \pm 55$
Er(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	$67.5 \pm 0.5$	$385 \pm 12$	$9653 \pm 55$
$Tm(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	$67.6 \pm 0.5$	$386 \pm 12$	9653 ± 55
$Yb(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	$67.6 \pm 0.5$	386 ± 12	9627 ± 55
$Lu(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	$67.5 \pm 0.5$	$385 \pm 12$	9613 ± 55
$Y(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$	$66.9 \pm 0.6$	382±12	$9668 \pm 55$

**Таблица 3.44.** Произведения растворимости и стандартные термодинамические функции уранофосфатов и ураноарсенатов А<sup>III</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>III</sup> – La – Lu, Y)



Рисунок 3.34. Зависимость lgKs от радиуса межслоевого атома для соединений А<sup>Ш</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (треугольник) и А<sup>Ш</sup>(AsUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (ромб)

Таким образом, состояние уранофосфатов и ураноарсенатов редкоземельных элементов в гетерогенных водно-солевых системах подчиняется тем же закономерностям, что и соединения ряда щелочных, щелочноземельных и dпереходных элементов, что обусловлено аналогичным слоистым строением всех соединений состава  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$ . Это выражается в широких кислотноосновных интервалах существования, близких продуктах конверсии и растворимости соединений. Природа межслоевого атома оказывает наименьшее влияние на химическую устойчивость соединений  $A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3}\cdot nH_{2}O$  вследствие близости размерных параметров  $A^{III}$ .

Подводя итог исследованию уранофосфатов и ураноарсенатов, можно утверждать, что уран структурно и химически совместим с фосфором и мышьяком в составе различных кислородсодержащих кристаллических соединений. В этих соединениях формируются двумерные бесконечные слои вида  $[B^{V}UO_{6}]_{2\infty}^{\delta-}$ , структурными единицами которых являются квадратные бипирамиды урана и тетраэдры фосфора или мышьяка. Уранофосфатные и ураноарсенатные слои могут быть связаны в трехмерную кристаллическую решетку посредством различных катионных форм атомов  $A^k$  в степенях окисления +1, +2 и +3. В этом случае уран, фосфор и мышьяк образуют представительный ряд соединений состава A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O (B<sup>V</sup> – P, As), включающий более шестидесяти формульных, рентгенографических и функциональных аналогов. Указанный ряд соединений не имеет каких-либо верхних ограничений с точки зрения размерных характеристик межслоевых атомов A<sup>k</sup>. Подтверждением этому является образование уранофосфатов и ураноарсенатов цезия ( $r(Cs^+) = 1.67$  Å), размеры которого превышают радиусы практически всех катионных форм элементов Периодической системы. В тоже время наличие нижних размерных границ допускает получение производных магния ( $r(Mg^{2+}) = 0.72$  Å), но делает невозможным получение уранофосфатов и ураноарсенатов бериллия ( $r(Be^{2+}) = 0.45$  Å), галлия ( $r(Ga^{3+}) = 0.62$  Å) и алюминия (r(Al<sup>3+</sup>) = 0.72 Å) аналогичного состава  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ . Эти элементы являются своего рода реперными и показывают границу размерных параметров A<sup>k</sup>, ниже которой находятся элементы не способные удерживать уранофосфатные или ураноарсенатные слои в трехмерной кристаллической структуре. Галлий и алюминий, как пограничные элементы еще могут образовывать кристаллические фа-ЗЫ, принадлежащие К исследуемому нами общему семейству  $xA^kO_{k/2}\cdot yB^mO_{m/2}\cdot zUO_3\cdot nH_2O$ . Однако они уже образуют уранофосфаты и ураноарсенаты иного состава А<sup>k</sup>(OH)(В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k-1</sub>·nH<sub>2</sub>O, кристаллографические позиции в межслоевом пространстве которых, занимают не катионные формы A<sup>k+</sup>, а устойчивые гидроксокомплексы A<sup>k</sup>(OH)<sup>2+</sup>. Координационные возможности межслоевых атомов A<sup>k</sup>, участвующих в образовании уранофосфатов и ураноарсенатов, имеют второстепенное значение, поскольку могут быть реализованы как за счет атомов кислорода слоя, так и посредством молекулярной воды, находящейся в межслоевом пространстве. Количество кристаллизационной воды, выполняющей функцию компенсатора координационной емкости, определяется координационными возможностями межслоевых атомов и энергией гидратации их ионов.

Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов различных элементов в водных растворах описывается общими закономерностями, что обусловлено их подобием и аналогичными свойствами фосфора и мышьяка. Наиболее существенное влияние на состояние исследуемых соединений в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность среды. Величина рН водного раствора определяет кислотно-основные границы существования уранофосфатов И ураноарсенатов водных растворах, природу вторичных донных В фаз, растворимость исследуемых соединений И продуктов ИХ конверсии, концентрацию и ионно-молекулярные формы существования урана и других структурообразующих элементов в водных растворах.

С точки зрения химической устойчивости уранофосфаты и ураноарсенаты могут быть разделены на две группы. В одну группу следует отнести соединения щелочных и щелочноземельных элементов, в другую производные d-переходных

и редкоземельных элементов. Такое разделение обусловлено особенностями химических свойств межслоевых атомов и их влиянием на устойчивость структуры исследуемых соединений фосфора и мышьяка. В целом уранофосфаты и ураноарсенаты первой группы сохраняют свою структуру при контакте с водными растворами в широком интервале кислотности от pH 1 – 3 до 11 – 12. Интервал устойчивости соединений d-переходных и редкоземельных элементов существенно меньше и их физико-химические свойства в водных растворах остаются неизменными лишь при pH от 1 - 2 до 8 - 10. Причина такого различия заключается в химической инертности ионов щелочных и щелочноземельных элементов и активности ионов d-переходных и редкоземельных элементов. Последние уже в нейтральных средах подвергаются гидролизу, а в щелочных растворах образуют труднорастворимые гидроксиды, которые и являются причиной разрушения структуры соединений второй группы. Здесь же отметим, что независимо от природы межслоевого атома кислотно-основные интервалы существования уранофосфатов несколько больше, чем ураноарсенатов с одинаковым видом межслоевого атома.

За пределами указанных кислотно-основных интервалов существования уранофосфаты и ураноарсенаты A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O конвертируют в соединения иного состава и строения. Среди таких соединений обнаружена уранофосфорная и  $HB^{V}UO_{6} \cdot 4H_{2}O$ ,  $\phi oc \phi a T$ ураномышьяковая кислота И арсенат уранила  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$ , гидратированные оксиды урана  $UO_3 \cdot nH_2O$ , уранаты различного состава  $A^k_x U_z O_{(0.5kx+0.5z)} \cdot nH_2O$ . В структуре всех урановых соединений вторичного происхождения, также как и исследуемых уранофосфатов И ураноарсенатов, сохраняется слоистый мотив, что и обеспечивает ИХ последовательную обратимую конверсию друг в друга в зависимости от кислотности среды и состава водного раствора. Возможность образования этих соединений в качестве вторичных донных фаз в исследуемых гетерогенных системах обусловлена их меньшей растворимостью в определенных кислотноосновных интервалах по сравнению с уранофосфатами и ураноарсенатами.

Среди соединений вторичного происхождения отдельного внимания заслуживают уранаты различных щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов, которые образуют целый ряд кристаллических фаз различного состава и строения. В диссертационной работе впервые получено более двадцати соединений этого ряда  $A_x^k U_z O_{(0.5kx+0.5z)} \cdot nH_2 O$  (z = 2, 3; k = 1, 2, 3) и проведено их всестороннее исследование. Все полученные кристаллогидраты имеют слоистое строение. Слои состоят из полиэдров урана [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sub>2∞</sub><sup>δ-</sup> или [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub>]<sub>2∞<sup>δ−</sup></sub> и объединены в трехмерную решетку межслоевыми атомами в координационном окружении молекулярной H<sub>2</sub>O и атомов кислорода слоя. Безводные уранаты редкоземельных элементов, в отличие от остальных соединений, имеют каркасный тип структуры. Фактором, определяющим возможность получения соединений идентичного состава и строения, является размерный параметр A<sup>k</sup>. Образование уранатов свидетельствует о химической совместимости урана (VI) с различными элементами Периодической системы в отсутствие фосфора и мышьяка. Подтверждением этому является появление соединений A<sup>k</sup><sub>x</sub>U<sub>z</sub>O<sub>(0.5kx+0.5z)</sub>·nH<sub>2</sub>O в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов в условиях выщелачивания B(V) в водный раствор.

Растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов также в значительной мере определяется кислотностью среды. Все исследуемые соединения характеризуются минимальной растворимостью в нейтральных растворах, где она составляет величину  $10^{-8} - 10^{-5}$  моль/л. При увеличении и уменьшении кислотности растворимость возрастает на несколько порядков до  $10^{-4} - 10^{-1}$  моль/л в кислых и целочных растворах. Растворимость исследуемых соединений в зависимости от природы структурообразующих элементов изменяется в гораздо меньшей степени, чем от кислотности среды. В целом при одинаковых условиях соединения фосфора переходят в раствор в меньшем количестве, чем аналогичные соединения мышьяка. В обоих рядах соединений наблюдается тенденция уменьшения растворимости в воде в следующем ряду соединений

 $A^{I}B^{V}UO_{6} \cdot nH_{2}O > A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O > A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3} \cdot nH_{2}O.$  Растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов с одинаковой степенью окисления межслоевого атома k различается менее чем в 10 раз.

Экспериментальные данные о растворимости использованы для расчета произведений растворимости и функций Гиббса образования около 70 исследованных соединений состава A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O. Для половины из них эти константы рассчитаны впервые. Все полученные экспериментальные данные подтверждены термодинамическими расчетами и теоретическими диаграммами состояния твердых фаз и водных растворов в исследуемых гетерогенных системах, выполненных с использованием предложенного физико-химического описания.

#### ГЛАВА 4

### СОСТОЯНИЕ УРАНОВАНАДАТОВ В НАСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Данная глава посвящена исследованию оксидно-солевых соединений урана  $xA^kO_{k/2} \cdot yB^mO_{m/2} \cdot zUO_3 \cdot nH_2O$ , позиции  $B^m$  в структуре которых занимают атомы ванадия, а функцию A<sup>k</sup> выполняют катионные формы различных элементов в степени окисления +1, +2 и +3. Ванадий, также как фосфор и мышьяк, находится в пятой группе Периодической системы, однако, в отличие от них вместе с побочной подгруппы, ниобием и танталом входит В состав является d-переходным элементом и при взаимодействии с различными соединениями ведет себя как типичный металл. Тем не менее, наличие пяти валентных электронов  $3d^35s^2$  позволяет ванадию проявлять высшую степень окисления +5, а небольшой радиус (r(V<sup>5+</sup>) = 0.46 Å) обеспечивает возможность образования устойчивых уранованадатных слоев и различных соединений A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O на их основе. Уранованадаты широко распространены в природных условиях. Известно около десяти минеральных образований, среди которых наибольшее промышленное значение имеют карнотит KVUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O И тюямунит  $Ca(VUO_6)_2 \cdot 8H_2O_1$ Карнотитовая минерализация характерна для многих месторождений урана Северной Америки и Африки, тюямунит наиболее часто встречается в Казахстане и прилегающих регионах России. Со времени открытия первого уранованадиевого минерала карнотита в 1899 году было получено около синтетических аналогов с различными трех лесятков его шелочными. щелочноземельными, d-переходными и редкоземельными элементами [20, 21, 129, 165, 191, 192, 193, 194, 215, 224, 243, 244, 259, 324, 391]. Изучение такого весьма представительного ряда соединений имеет важное научное и практическое значение. Оно дает возможность проследить изменение физико-химических свойств не только в ряду уранованадатов, но и установить влияние природы различных слоевых атомов B<sup>V</sup> на устойчивость кристаллической структуры всех соединений урана с элементами пятой группы A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O (B<sup>V</sup> - P, As, V). При этом использование уранованадатов в промышленности и возможность их образования на различных стадиях ядерного топливного цикла и в окружающей обусловливает практическую значимость среде исследований состояния соединений  $A^{k}(VUO_{6})_{k}$  nH<sub>2</sub>O в водных растворах. В отличие от уранованадатов, уранониобаты и уранотанталаты, также как и соединения урана с сурьмой, в природе не встречаются и впервые получены синтетически в виде нескольких отдельных производных щелочных элементов состава A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O [149, 166]. И в этой связи они скорее вызывают интерес с точки зрения возможности кристаллохимической совместимости с ураном (VI) и подробное исследование их химической устойчивости в диссертационной работе не проводилось.

Попытки рассмотреть возможные физико-химические условия образования минералоподобных соединений урана с ванадием в водных растворах неоднократно предпринимались в середине прошлого столетия зарубежными и, главным образом, американскими исследователями [16, 300, 311, 328]. Интерес к этой проблеме был вызван необходимостью установления механизмов формирования рудных образований урана. Этим и продиктован выбор объекта исследования в данных работах, которые ограничиваются изучением исключительно природного карнотита. Эти первые работы носят скорее ориентирующий, чем фундаментальный характер. Все приведенные в них результаты базируются на неопубликованных аналитических данных, достоверность которых не очевидна. В них не охарактеризованы многие условия проведения эксперимента, не указан способ определения растворимости карнотита и концентраций отдельных структурообразующих элементов, отсутствуют сведения о химическом составе исходной и равновесной твердой фазы. С этой точки зрения гораздо более проработанными являются исследования, проведенные в 80-х годах прошлого столетия в публикациях [26, 29]. Авторы этих работ определили растворимость карнотита KVUO<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O и тюямунита  $Ca(VUO_6)_2 \cdot 8H_2O$  в узком интервале кислотности при pH 2 – 3 и предприняли попытки моделирования состояния уранованадатов в водных растворах в широком интервале кислотности. Грамотно поставленный и подробно изложенный эксперимент, включающий контроль фазового и элементного состава исследуемых соединений, наблюдение за состоянием системы во времени, определение всех структурообразующих элементов в растворе, в целом не ставит под сомнение достоверность полученных результатов. Однако при интерпретации экспериментальных данных авторы не учитывали возможность конверсии исследуемых соединений в процессе взаимодействия с водным раствором. Это в сочетании с новыми данными о существовании урана (VI) и ванадия (V) в растворе приводит к необходимости уточнения полученных ими результатов.

B течение последующих двадцати лет исследования состояния уранованадатов в водных растворах не проводились. В настоящее время такие исследования вновь становятся актуальными. Однако этот интерес вызван уже не желанием открыть новые источники полезных ископаемых, а потребностью в решении ряда экологических вопросов, связанных с загрязнением грунтовых вод и почв урановыми отходами. Решение именно этих сугубо прикладных задач было положено в основу работы [395]. В результате проведенных исследований, авторы сделали вывод, что соединения, аналогичные карнотиту, являются потенциальными формами связывания урана, способными снизить содержание радионуклида в водных растворах ниже уровня предельно допустимой концентрации  $(1.3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}).$ 

Подводя итог анализу публикаций в области исследования уранованадатов различных элементов, можно утверждать о практически полном отсутствии в научной литературе информации о химической устойчивости соединений урана с ванадием в водных растворах. Известно всего несколько публикаций, которые относятся к изучению растворимости карнотита и тюямунита, и, несмотря на очевидную научную и практическую значимость подобных сведений, нет никаких данных о поведении в водных растворах других известных уранованадатов. В этой связи в данной главе представлены результаты исследования состояния

246

большого массива уранованадатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах. Материал изложен в диссертации в той же последовательности, что и результаты исследования уранофосфатов и ураноарсенатов, представленные в предшествующей главе, и начинается с обсуждения особенностей формирования и строения уранованадатов.

### 4.1. Особенности формирования и строение уранованадатов различных элементов

Исследование особенностей строения уранованадатов различных элементов дает возможность установить общие закономерности в поведении соединений урана (VI) с элементами пятой группы в водных растворах. Ванадий с электроотрицательностью по Полингу  $\chi_V = 1.63$  и следующие за ним в подгруппе ниобий  $(\chi_{Nb} = 1.6)$  и тантал ( $\chi_{Ta} = 1.5$ ), являются гораздо более электроположительными элементами, чем фосфор ( $\chi_P = 2.19$ ), мышьяк ( $\chi_{As} = 2.18$ ) и другие представители пятой группы ( $\chi_{Sb} = 2.05$ ,  $\chi_{Bi} = 1.9$ ) [253]. Это приводит к существенному увеличению степени ионности W связи  $B^V - O$  в структуре слоя  $[B^V UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$  при переходе от соединений фосфора (W = 0.32) и мышьяка (W = 0.33) к соединениям ванадия (W = 0.56) и других элементов его подгруппы. Подобное изменение свойств атомов  $B^V$  не может не отразиться на строении соединений  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$  и на устойчивости их структуры. Несмотря на то, что уранованадаты, также как уранофосфаты и ураноарсенаты, имеют слоистую структуру, строение их слоев различно. Рентгеноструктурные исследования, проведенные на монокристаллах KVUO<sub>6</sub>  $[215, 220], CsVUO_6 [220], Ba(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O [211], Pb(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O [233],$ Ni(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [232], свидетельствуют о том, что координационным полиэдром урана в данных уранованадатах является пентагональная бипирамида UO<sub>7</sub>, в отличие от UO<sub>6</sub> в аналогичных соединениях фосфора и мышьяка. Различается также и координационный полиэдр элемента В<sup>V</sup>. Наиболее типичным для ванадия является координационное число 5 и в уранованадатах он образует структурную единицу в виде двух квадратных пирамид, спаренных по общему ребру и направленных в противоположные стороны. Напомним, что фосфор и мышьяк в составе слоя  $[B^{V}UO_{6}]_{2\infty}^{\delta-}$  образуют координационные полиэдры в виде тетраэдров с разной степенью искажения. При этом атомы щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов в структуре уранованадатов, также как в уранофосфатах и ураноарсенатах, занимают позиции в межслоевом пространстве и участвуют, наряду с молекулами воды, в связывании слоев между собой. В данном разделе обсуждаются особенности строения всего ряда уранованадатов  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}$  nH<sub>2</sub>O с различными  $A^{k}$ . Поскольку в работах [45, 127] представлен обширный экспериментальный материал по строению уранованадатов и проведен сравнительный анализ известных структур, мы остановимся на исследовании внутригрупповых и межгрупповых различий в соединениях A<sup>I</sup>VUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, А<sup>II</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и А<sup>III</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, установлении влияния различных характеристик межслоевых атомов на особенности строения уранованадатов и выяснении роли воды в формировании структуры  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ .

Здесь же отметим, что уранониобаты и уранотанталаты по типу координационных полиэдров структурообразующих элементов и порядку их связывания в трехмерную решетку идентичны уранованадатам, однако, еще более полярный характер связей в их структуре приводит к еще большей устойчивости и позволяет говорить о них уже как о сложных оксидах урана (VI) с элементами B(V) и A(k) [274, 276].

# 4.1.1. Влияние размерного параметра $A^{k+}$ на формирование структуры уранованадатов $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2 O$

В Таблице 9 Приложения представлены результаты химического анализа синтезированных нами уранованадатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов. Судя по представленным данным, уранованадаты являются формульными аналогами в широком диапазоне ионных радиусов A<sup>k</sup>. Наиболее значителен этот диапазон для щелочных элементов от 0.76 Å для Li<sup>+</sup> до 1.67 Å для Cs<sup>+</sup> и он включает величины ионных радиусов практически всех катионобразующих элементов Периодической системы. С точки зрения размерных параметров это делает возможным получение уранованадатов, включающих в единое семейство любые по величине катионные формы межслоевых атомов А<sup>k</sup>. Вместе с тем, наши попытки получить уранованадат бериллия аналогичного состава ( $r(Be^{2+}) = 0.45$  Å) оказались безрезультатными, поскольку  $r(Be^{2+})/r(O^{2-}) = 0.33$ , а это ниже границы октаэдрической координации (0.41), характерной для большинства межслоевых атомов A<sup>k</sup>. В то же время, синтез уранованадата алюминия (r(Al<sup>3+</sup>)=0.535 Å), для которого октаэдрическая координация  $A^k$  возможна (r(Al<sup>3+</sup>)/r(O<sup>2-</sup>) = 0.40), завершился получением соединения Al(OH)(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O – синтетического аналога известного минерала вануралита [235]. В этом соединении образование гидроксокомплекса Al(OH)<sup>2+</sup> приводит к понижению валентных возможностей алюминия как межслоевого атома. Таким образом, диапазон допустимых значений ионных радиусов A<sup>k</sup> в области максимальных значений не имеет ограничений, а нижняя граница диапазона расположена между  $r(Al^{3+})=0.535$  Å и  $r(Li^{+})=0.76$  Å.

## 4.1.2. Роль межслоевых атомов и молекул воды в формировании структуры уранованадатов $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$

Как уже было отмечено, в соответствии с известными рентгеноструктурными данными для KVUO<sub>6</sub> [215, 220], Ba(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O [211], Pb(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O [233], Ni(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [232], кристаллическая решётка каждого из этих соединений построена из слоёв [VUO<sub>6</sub>]  $_{2\infty}^{\delta}$ , объединённых в кристалл катионными формами A<sup>k</sup>, находящимися в координационном окружении молекул H<sub>2</sub>O и атомов кислорода слоя. Основными координационными полиэдрами, формирующими структуру слоя, являются объединённые в димеры U<sub>2</sub>O<sub>12</sub> пентагональные бипирамиды урана

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β. °	V, Å <sup>3</sup>
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10.211(9)	8.516(9)	32.384(9)	-	2816(9)
NaVUO <sub>6</sub>	10.402(5)	8.322(5)	6.031(2)	100.23(5)	513.8(3)
KVUO <sub>6</sub>	10.465(4)	8.394(3)	6.592(2)	104.10(3)	561.6(3)
RbVUO <sub>6</sub>	10.463(3)	8.390(2)	6.922(3)	105.84(5)	584.6(3)
CsVUO <sub>6</sub>	10.497(3)	8.451(5)	7.295(1)	106.10(2)	621.8(3)
Mg(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10.591(1)	8.230(1)	15.568(2)	-	1357.0(2)
$Ca(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	10.631(2)	8.362(2)	16.062(3)	-	1427.2(5)
Sr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10.323(3)	8.520(2)	16.253(2)	-	1428.8(7)
Ba(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10.593(3)	8.440(2)	16.602(2)	-	1483.7(6)
Mn(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	10.603(2)	8.266(1)	15.510(2)	-	1359.2(2)
Fe(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	10.601(3)	8.238(3)	15.373(2)	-	1342.5(4)
Co(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	10.603(3)	8.241(2)	15.281(2)	-	1335.2(4)
Ni(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	10.591(1)	8.230(1)	15.089(2)	-	1315.2(2)
Cu(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	10.483(7)	8.255(5)	15.784(1)	90.82(5)	1365.9(9)
$Zn(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	10.599(3)	8.239(2)	15.281(4)	-	1334.4(6)
Y(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.379(3)	8.418(2)	18.599(7)	101.16(3)	1594.3(7)
La(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.408(4)	8.305(2)	19.329(5)	102.34(2)	1632.1(7)
Ce(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.427(4)	8.336(3)	19.273(6)	99.54(3)	1652.1(6)
Pr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.440(6)	8.211(3)	19.643(8)	100.03(5)	1658.1(9)
Nd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.347(7)	8.488(8)	19.139(9)	100.80(4)	1651.0(9)
Sm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.681(6)	8.669(5)	19.014(7)	100.38(7)	1726.1(9)
$Eu(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	10.459(3)	8.549(2)	19.077(3)	101.52(2)	1671.2(5)
Gd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.610(4)	8.124(2)	19.023(3)	101.27(2)	1608.1(6)
$Tb(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	10.541(3)	8.260(3)	18.899(5)	101.23(2)	1613.9(6)
Dy(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.772(3)	8.244(3)	19.021(4)	103.65(3)	1641.5(6)
Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.404(9)	8.360(9)	18.324(9)	100.97(8)	1564.6(9)
Er(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.815(9)	8.448(9)	19.258(9)	101.15(9)	1726.3(9)
$Tm(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	10.416(4)	8.882(4)	18.682(9)	101.86(4)	1691.5(9)
$Yb(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	10.540(4)	8.561(3)	17.902(9)	101.34(5)	1583.8(9)
$Lu(VUO_6)_3 \cdot 1H_2O$	10.881(3)	8.400(4)	18.498(6)	101.59(3)	1656.3(8)

Таблица 4.1. Параметры элементарных ячеек соединений с общей формулой A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O

и димеры из квадратных пирамид ванадия  $V_2O_8$ . Аксиальные связи в этих полиэдрах укорочены и направлены в межслоевое пространство. На базе структурных данных уранованадатов калия, бария и никеля нами были проиндицированы рентгенограммы уранованадатов щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов. Рассчитанные по результатам индицирования параметры элементарных ячеек представлены в Таблице 4.1.

Проведенное нами рентгенографическое исследование показало, что каждое из приведённых в Таблице 4.1 соединений имеет кристаллическую решётку с ярко

выраженным слоистым строением. Об этом свидетельствует наличие на дифрактограммах интенсивных максимумов отражения от уранованадиевых слоевых плоскостей с индексами типа 002. В рамках ромбической или моноклинно искажённой сингонии каждое из исследованных нами соединений имеет весьма близкие значения параметров a и b, определяемых размерными характеристиками слоя  $[VUO_6]_{2\infty}^{\delta}$ . В тоже время величина параметра элементарной ячейки с, связанного с межслоевым расстоянием d<sub>002</sub>, имеет близкие значения лишь в пределах групп производных щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов. В этой связи для установления причин подобия и различий в функциональном составе и строении  $A^{k}(VUO_{6})_{k}$  nH<sub>2</sub>O было проведено их ИК спектроскопическое исследование. В Таблице 4.2 приведено отнесение полос в ИК спектрах исследованных нами соединений. Все представленные спектральные данные по положению, форме и относительной интенсивности полос поглощения аналогичны друг другу. Согласно рентгеноструктурным данным ряда уранованадатов [149, 211, 232, 233] в их составе в качестве квазимолекулярных колебательных фрагментов следует выделить квадратные пирамиды VO<sub>5</sub>, пентагональные бипирамиды UO<sub>7</sub> и молекулы H<sub>2</sub>O. Среди колебаний VO<sub>5</sub> наиболее характеристичны присутствующие во всех спектрах интенсивные полосы в области 975 – 985 см<sup>-1</sup>, отнесённые нами к связи V = О повышенной кратности в ванадильной группе  $VO^{3+}$ . Колебания группы  $UO_2^{2+}$ , представлены в спектрах полосами  $v_{as}(UO_2^{2+})$  в области 870 – 892 см<sup>-1</sup> и  $v_s(UO_2^{2+})$  в области 810 – 820 см<sup>-1</sup>. Наличие в спектрах ряда соединений полосы v<sub>s</sub> валентных симметричных колебаний указывает на нелинейность и неравноплечность связей U = О повышенной кратности, что согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований Ni(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [232]. Все молекулы Н<sub>2</sub>О в спектрах сохраняют колебательную индивидуальность и представлены идентичными полосами  $\delta(H_2O)$ , подверженными незначительной девиации в интервале 1617 – 1625 см<sup>-1</sup> в пределах экспериментальной ошибки. Колебания  $v(H_2O)$  не разделены на составляющие  $v_{as}$  и  $v_s$  и представлены в спектрах обобщёнными полосами в области 3350 – 3550 см<sup>-1</sup>. Такое обобщение явля-

**Таблица 4.2.** Отнесение полос в ИК спектрах уранованадатов состава  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ 

Соединение	$\nu(H_2O)$	$\delta(H_2O)$	ν(V=O)	v(U≕O)	$\nu(VO_5)$	$\delta$ (VO <sub>5</sub> )
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3380 cp	1622 cp	980 c	893 c	946 cp	594 c
				819 cp	750 c	497 c
NaVUO <sub>6</sub>	_	_	975 c	891 c	956 cp	580 c
				815 cp	747 c	465 c
KVUO <sub>6</sub>	_	_	978 c	887 c	968 cp	580 c
				811 cp	737 cp	470 cp
RbVUO <sub>6</sub>	_	_	973 с	884 c	963 cp	583 c
				809 cp	749 cp	490 c
CsVUO <sub>6</sub>	_	_	973 с	887 c	956 cp	579 c
				807 cp	741 cp	490 c
Mg(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3479 ср	1629 cp	974 c	885 c	1015 cp	587 cp
	-	-		810 cp	741 cp	495 c
Ca(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3482 cp	1625 cp	982 c	895 c	1015 cp	583 cp
	-	-		815 cp	743 cp	490 cp
Sr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3480 cp	1620 cp	979 c	886 c	1012 cp	587 cp
	1	1		812 cp	740 cp	480 c
Ba(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3487 cp	1620 cp	978 c	881 c	1011 cp	587 cp
	1	1		802 cp	729 c	480 c
Mn(VUO <sub>6</sub> )2·4H2O	3491 cp	1615 cp	982 c	872 c	1018 cp	583 c
	1	1		_	739 cp	475 cp
Fe(VUO6)2·4H2O	3487 cp	1616 cp	990 c	874 c	1018 cp	580 c
	1	1		_	735 cp	475 c
$C_0(VUO_c)_2 \cdot 4H_2O$	3481 cp	1619 cp	979 с	867 c	1017 cp	586 cp
	e tor •p	Torry op		_	741 c	475 c
Ni(VIIOc)2.4H2O	3479 cp	1619 cn	982 c	870 c	1014 cp	590 cn
141( + 006)2 41120	5 175 <b>C</b> p	1019 <b>c</b> p	<i>J</i> 02 C	-	742 cn	475 c
$C_{\rm U}(\rm VUO_{c})_{\rm e}/\rm H_{2}O$	3478 cp	1616 cn	979 c	872 c	1015 cp	584 c
Cu( V 006)2.41120	5170 <b>C</b> p	1010 <b>c</b> p	<i>,,,,</i> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		747 c	485 c
$7n(VIIO) \cdot 4H_{1}O$	3481 cn	1615 cn	978 c	893 c	1014 cn	587 c
$Z_{11}(\sqrt{006})^{-411}_{20}$	5461 <b>C</b> p	1015 <b>c</b> p	<i>)</i> / 0 <b>C</b>	075 0	739 cn	480 c
$\mathbf{V}(\mathbf{V} \mathbf{U}\mathbf{O})$ 10H O	3/89 cn	1623 cn	968 c		1019 cp	581 c
1(0006)3.10H20	5487 Cp	1025 Cp	708 C	0710	8/9 c	181 c
				_	743 cn	401 0
$I_{0}(VIIO_{1}), 10H_{1}O$	3481 cn	1620 cn	988 c	891 c	1018  cm	581 c
La( V UU6)3.101120	5461 <b>c</b> p	1020 Cp	700 C	818 c	849 c	479 c
				010 0	743 cn	4770
$C_{e}(VIIO_{c}) = 10H_{e}O$	3488 cn	1622 cn	981 c	881 c	$1017 \mathrm{cm}$	583 c
	5400 <b>C</b> p	1022 Cp	<i>J</i> 01 <b>C</b>		860 cp	475 c
					737 c	1750
$Pr(VUO_{c})_{2},10H_{2}O$	3484 cn	1622 cn	982 c	882 c	1020 cp	584 c
11(*006)3*101120	5101 <b>0</b> p	1022 <b>C</b> p	<i>J</i> 02 C	811 cn	738 cp	480 c
Nd(VUO <sub>c</sub> ) <sub>2</sub> ,10H <sub>2</sub> O	3489 cn	1632 cn	986 c	889 c	1019 cp	585 c
110( 1006)3.101120		1052 <b>c</b> p	2000	817 cn	742 c	485 c
$Sm(VIIO_{c})$ , 10H <sub>2</sub> O	3493 cn	1626 cn	986 c	890 c	1019 cn	583 c
511( * 006)3.101120	5175 Cp	1020 <b>c</b> p	2000		781 c	478 c
$F_{\rm H}(\rm VIIO_{\rm c})$ , 10H $O_{\rm c}$	3494 cn	1629 cm	985 c	888 c	1020 cm	586 c
Lu( v 006/3·101120	J-J- Cp	1027 Cp	705 <b>C</b>	805 cm	737 c	487 c
L				000 cp	1310	
Gd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3493 cp	1630 cp	987 c	891 c	1018 cp	587 c
---	---------	---------	-------	--------	---------	-------
				818 cp	737 с	485 c
Tb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3487 cp	1625 cp	985 c	890 c	1019 cp	587 c
				_	736 cp	492 c
Dy(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3498 cp	1626 cp	984 c	891 c	1020 cp	580 c
				799 с	866 c	478 c
					736 cp	
Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3489 cp	1630 cp	985 c	892 c	1018 cp	590 c
· · · ·				812 cp	854 cp	486 c
					739 с	
Er(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3481 cp	1630 cp	985 c	892 c	1020 cp	586 c
				813 cp	738 c	482 c
Tm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3485 cp	1629 cp	984 c	893 c	1019 cp	581 c
				-	735 c	482 c
Yb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3480 cp	1625 cp	985 c	893 c	1017 cp	588 c
				_	866 c	483 c
					736 cp	
$Lu(VUO_6)_3 \cdot 1H_2O$	3479 cp	1619 cp	980 c	894 c	1016 cp	581 c
				808 cp	855cp	475 c
					735 c	

ется следствием участия молекул H<sub>2</sub>O в образовании системы разветвлённых водородных связей.

Таким образом, все исследованные нами уранованадаты являются формульными и функциональными аналогами и имеют одинаковую компоновку слоёв  $[VUO_6]_{2\infty}^{\delta}$ , состоящих из полиэдров VO<sub>5</sub> и UO<sub>7</sub>. Причина межгрупповых различий и внутригруппового подобия в строении уранованадатов щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов может быть обусловлена спецификой взаимодействия межслоевых атомов A<sup>k</sup> с элементами структуры и их координационными возможностями. Так, характерной особенностью уранованадатов щелочных элементов является отсутствие в их составе молекулярной H<sub>2</sub>O, практически не зависящее от размеров межслоевых атомов. В силу сферической симметрии силового поля, создаваемого s электронами атомов щелочных элементов и возникающего при этом эффекта ненаправленности связей A<sup>I</sup> – O, межслоевые атомы реализуют свои координационные возможности преимущественно за счёт атомов кислорода слоя. В силу этого, роль молекулярной H<sub>2</sub>O как компенсатора координационной ёмкости A<sup>I</sup> остаётся незначительной. Только в случае Li возрастание ковалентной составляющей и направленности связи Li – O



**Рисунок 4.1.** Зависимость гидратного числа соединений A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O от энтальпии гидратации [60] щелочных (круг), щелочноземельных (квадрат), dпереходных (треугольник), редкоземельных (ромб) элементов

приводит к включению в его координационное окружение молекулярной H<sub>2</sub>O. Уранованадаты других щелочных элементов получены нами в виде кристаллических, но безводных соединений.

В отличие от уранованадатов щелочных элементов производные щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов могут быть получены только в виде кристаллогидратов, при этом число кристаллизационной воды в структурной единице уранованадата возрастает с увеличением энтальпии гидратации  $A^{k+}$  (Рисунок 4.1). Существенно более ковалентный характер связей  $A^k - O$ определяет необходимость участия молекул H<sub>2</sub>O в формировании координационных полиэдров межслоевых атомов. Даже частичное удаление из состава уранованадатов  $A^{II}$  и  $A^{III}$  молекул H<sub>2</sub>O вызывает координационную ненасыщенность межслоевых атомов и приводит к искажению структуры соединений. Это проявляется в ухудшении качества рентгенограмм, на которых сохраняется максимумы отражения только от плоскостей типа  $00\ell$ .

Таким образом, уранованадаты состава  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ , так же как и исследованные нами ранее уранофосфаты [156] и ураноарсенаты [155], образуют представительный ряд структурно-родственных соединений. Молекулярная вода в составе уранованадатов выполняет функцию компенсатора координационной ёмкости, а её количество определяется координационными возможностями межслоевых атомов.

### 4.2. Состояние уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов в водных растворах

В предыдущем разделе исследованы особенности формирования структуры уранованадатов и показано, что участие атомов ванадия в образовании слоя приводит к существенным изменениям в строении соединений  $A^{k}(VUO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$  по сравнению с уранофосфатами и ураноарсенатами аналогичного состава. При этом урановая основа всех соединений  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$  ( $B^{V} - P$ , As, V) позволяет сохранить слоистый мотив в их структуре и обеспечивает общность физикохимических свойств. В данном разделе рассмотрим, каким образом эти особенности строения отражаются на химической устойчивости уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов. Производные d-переходных и редкоземельных элементов будут обсуждаться в разделе 4.3. Объединение исследуемых соединений в такие группы продиктовано общностью закономерностей их поведения в водных растворах, обусловленных близостью свойств межслоевых атомов.

# 4.2.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{k}(VUO_{6})_{k}$ nH<sub>2</sub>O ( $A^{k}$ – Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba) в водных растворах

В целом поведение уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов в водных растворах подчиняется тем же закономерностям, что и аналогичные соединения фосфора и мышьяка. Это выражается в существенном влиянии кислотности среды на состояние исследуемых гетерогенных водно-солевых систем [89, 143, 148, 163, 206]. Значение pH равновесного водного раствора в значительной степени определяет состав и строение соединений в твердой фазе, растворимость уранованадатов, ионно-молекулярные формы существования урана (VI), ванадия (V), щелочных и щелочноземельных элементов в водном растворе. В тоже время вхождение атомов ванадия в состав слоев и те структурные изменения,



**Рисунок 4.2.** Рентгенограммы донных фаз системы «LiVUO<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>( $\kappa$ )</sub>– водный раствор» при различной кислотности (а, в – наши данные; б – литературные данные [129])

которые при этом происходят, оказывают стабилизирующее воздействие на устойчивость трехмерной решетки соединений  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$  ( $B^V - P$ , As, V). Несмотря на то, что уранованадаты, также как уранофосфаты и ураноарсенаты, способны сохранять свою структуру при взаимодействии с водным раствором не во всем кислотно-основном интервале, они проявляют значительно большую химическую устойчивость по сравнению с соединениями фосфора и мышьяка. Интервалы существования уранованадатов в водных растворах на несколько единиц рН больше, чем аналогичных уранофосфатов и, тем более, ураноарсенатов. Так, если уранофосфат лития сохраняет свою индивидуальность в водном растворе в интервале pH от 3.4 до 11.6, а ураноарсенат устойчив лишь при pH 6.6 – 8.8, то структура уранованадата лития стабильна в гораздо более широком интервале кислотности при pH 2.0 – 12.2 (Рисунок 4.2). Аналогичные закономерности харак-

256

Coontino	Интер	вал рН	Соединение	Интерва	л рН		
Соединение	граница	ширина		граница	ширина		
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2.0 - 12.2	10.2	TIVUO <sub>6</sub>	0 - 14.0	14.0		
NaVUO <sub>6</sub>	1.4 - 12.8	11.4	Mg(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2.0-11.6	9.6		
KVUO <sub>6</sub>	1.0 - 13.2	12.2	$Ca(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	1.8 - 12.4	10.6		
RbVUO <sub>6</sub>	0-13.6	13.6	Sr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1.6 - 11.0	9.4		
CsVUO <sub>6</sub>	0-13.8	13.8	Ba(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1.2 - 11.2	10.0		

**Таблица 4.3.** Интервалы существования уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  в насыщенных водных растворах

терны для всех соединений щелочных и щелочноземельных элементов (Таблицы 4.3, 3.9, 3.15). Причина такого существенного возрастания устойчивости соединений ванадия заключается в увеличении энергии кристаллической решетки уранованадатов. Это, по всей вероятности, вызвано изменением структуры слоя  $[B^{V}UO_{6}]_{2\infty}^{\delta-}$  и увеличением заряда  $\delta-$  на атомах кислорода полиэдров ванадия, которые принимают участие как в образовании слоев, так и в их связывании друг с другом посредством ионов  $A^{k+}$ . Подтверждением этому является увеличение степени ионности связи  $B^{V} - O$  при переходе от соединений фосфора и мышьяка к ванадию, что обсуждалось на стр. 247.

Устойчивость исследуемых соединений ванадия в рядах щелочных и щелочноземельных элементов, также как и в случае  $A^{k}(PUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  и  $A^{k}(AsUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ , возрастает с увеличением радиуса межслоевого атома. Это проявляется в увеличении кислотно-основных интервалов существования исследуемых соединений в следующем направлении (Таблица 4.3):

Li < Na < K < Rb < Cs;

Mg < Ca < Sr < Ba.

Причина такого влияния природы межслоевого атома на химическую устойчивость одинакова для всех соединений состава  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$ . Она обусловлена аналогичным характером связывания слоев в трехмерную структуру ионами  $A^{k+}$  и подробно обсуждалась при исследовании уранофосфатов и ураноарсенатов в разделе 3.2.1.



**Рисунок 4.3.** Состояние равновесной гетерогенной системы «A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); (а) Зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды; (б) Зависимость концентраций U(VI) (квадрат) и V(V) (треугольник) в растворе от кислотности среды

В сильнокислых и сильнощелочных средах за пределами интервалов устойчивости уранованадатов их структура разрушается и в донной фазе образуются соединения вторичного происхождения. Диаграммы состояния твердой фазы гетерогенных водно-солевых систем уранованадатов идентичны для всех производных щелочных и щелочноземельных элементов. На Рисунке 4.3 в качестве примера представлены зависимости массовой доли компонентов равновесной твердой фазы от pH для соединений лития и кальция.

Из Рисунка 4.2 видно, что в кислых средах при рH < 1 - 2 в равновесии с водным раствором находится аморфная фаза. Исследование этой фазы методом рентгенофлуоресцентного анализа показало отсутствие в ней значительных количеств урана и элемента  $A^k$ . Это дало нам основание считать, что в кислых средах уранованадаты разрушаются с образованием гидратированного оксида ванадия по реакции:

258



**Рисунок 4.4.** Расчетные кривые растворимости NaVUO<sub>6</sub>,  $V_2O_5$ ·H<sub>2</sub>O,  $(UO_2)_3(VO_4)_2$ ·4H<sub>2</sub>O,  $UO_3$ ·2.25H<sub>2</sub>O, NaU<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (расчет проведен без учета конверсии)

$$A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 3kH^{+} \leftrightarrow A^{k+} + kUO_{2}^{2+} + k/2V_{2}O_{5(aM)} + (n+1.5k)H_{2}O.$$
(4.1)

В пользу этой реакции свидетельствуют и многочисленные литературные данные о низкой растворимости  $V_2O_5$  в рассматриваемых условиях [132, 398]. В качестве иллюстрации на Рисунке 4.4 представлены кривые растворимости NaVUO<sub>6</sub> и  $V_2O_5$ ·H<sub>2</sub>O, которые вычислены из предположения конгруэнтного растворения соединений и устойчивости их структуры в широком интервале кислотности. Из этого рисунка видно, что растворимость оксида ванадия (V) в кислых средах ниже, чем прогнозируемая растворимость уранованадатов. Это и обусловливает протекание процесса конверсии исследуемых соединений по реакции (4.1).

Возможность образования оксида ванадия в кислых средах в исследуемых гетерогенных системах подтверждается и результатами термодинамических расчетов. Значения констант равновесия и стандартных функций Гиббса реакции (4.1), представленные в Таблице 4.4, согласуются с экспериментальными данными и интервалами существования уранованадатов в водных растворах (Таблица 4.3).

Разрушение уранованадатных слоев в кислых растворах с образованием оксида ванадия (V) и устойчивость уранофосфатных и ураноарсенатных структур в аналогичных условиях вызвано разницей в строении атомов  $B^V$ . Наличие свободной d-орбитали в атомах ванадия и ее участие в образовании связей обеспечивает

Соелинение К		$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\rm o}$ ,	Соединение	К	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\rm o}$ ,				
Соединение		кДж/моль			кДж/моль				
2A <sup>I</sup>	VUO <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O <sub>(ĸ</sub>	$+6H^+ \rightarrow 2A^+ +$	$2UO_2^{2+}+V_2O_5\cdot H_2O_{(T)}+(2n+$	-2)H <sub>2</sub> O					
A <sup>II</sup>	$A^{II}(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O_{(\kappa)} + 6H^+ \rightarrow A^{2+} + 2UO_2^{-2+} + V_2O_5 \cdot H_2O_{(T)} + 7H_2O_{(T)} + $								
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$8.7 \cdot 10^3$	-22.5	TIVUO <sub>6</sub>	1.6·10 <sup>-8</sup>	44.5				
NaVUO <sub>6</sub>	$2.4 \cdot 10^{0}$	-2.2	$Mg(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$2.3 \cdot 10^5$	-30.6				
KVUO <sub>6</sub>	$3.3 \cdot 10^{-2}$	8.4	$Ca(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$4.1 \cdot 10^3$	-20.6				
RbVUO <sub>6</sub>	$1.7 \cdot 10^{-4}$	21.6	Sr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$3.8 \cdot 10^2$	-14.7				
CsVUO <sub>6</sub>	$2.9 \cdot 10^{-6}$	31.6	$Ba(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$3.7 \cdot 10^{0}$	-3.3				
$3A^{I}VUO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 4H^{+} \leftrightarrow (UO_{2})_{3}(VO_{4})_{2} \cdot 4H_{2}O_{(\kappa)} + 3A^{+} + VO_{2}^{+} + (3n-2)H_{2}O_{(\kappa)}$									
3A <sup>II</sup> (VUO <sub>6</sub> )	$3A^{II}(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O_{(\kappa)} + 8H^+ \leftrightarrow 2(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O_{(\kappa)} + 3A^{2+} + 2VO_2^+ + 11H_2O_2$								
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$2.4 \cdot 10^{-2}$	9.2	TIVUO <sub>6</sub>	$6.1 \cdot 10^{-20}$	109.6				
NaVUO <sub>6</sub>	$1.1 \cdot 10^{-7}$	39.7	$Mg(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$1.2 \cdot 10^{1}$	-6.1				
KVUO <sub>6</sub>	$1.8 \cdot 10^{-10}$	55.5	$Ca(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	24.0				
RbVUO <sub>6</sub>	$6.5 \cdot 10^{-14}$	75.3	$Sr(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	5.1·10 <sup>-8</sup>	41.6				
CsVUO <sub>6</sub>	$1.5 \cdot 10^{-16}$	90.3	$Ba(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$4.7 \cdot 10^{-14}$	76.0				
A <sup>I</sup> VUC	$O_6 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + (2$	$(.25-n)H_2O +$	$OH^{-} \leftrightarrow UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{(\kappa)} + A^{+}$	+HVO4 <sup>2-</sup>					
A <sup>II</sup> (VU	$O_6)_2 \cdot 5H_2O_{(\kappa)}$ -	+2OH <sup>-</sup> ↔2UO	$0_3 \cdot 2.25 H_2 O_{(\kappa)} + A^{2+} + 2 H V O_4$	<sup>2-</sup> +0.5H <sub>2</sub> O					
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-6}$	33.5	TIVUO <sub>6</sub>	$1.8 \cdot 10^{-12}$	67.0				
NaVUO <sub>6</sub>	$2.2 \cdot 10^{-8}$	43.7	$Mg(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$4.8 \cdot 10^{-11}$	58.9				
KVUO <sub>6</sub>	$2.6 \cdot 10^{-9}$	49.0	$Ca(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$8.4 \cdot 10^{-13}$	68.9				
RbVUO <sub>6</sub>	$1.9 \cdot 10^{-10}$	55.6	$Sr(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$7.9 \cdot 10^{-14}$	74.8				
CsVUO <sub>6</sub>	$2.4 \cdot 10^{-11}$	60.6	$Ba(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$7.7 \cdot 10^{-16}$	86.3				

Таблица 4.4. Стандартные функции Гиббса реакций конверсии соединений A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O

гораздо более высокую устойчивость структуры  $V_2O_5$  и как следствие его меньшую растворимость по сравнению с оксидами фосфора и мышьяка. Это, как было показано выше, и является причиной деструкции уранованадатов в сильнокислых средах и обеспечивает сохранение трехмерной слоистой структуры соединений фосфора и мышьяка в таких же условиях.

средах исследуемые уранованадаты A<sup>I</sup>VUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O В шелочных И  $A^{II}(VUO_6)_2$  nH<sub>2</sub>O конвертируют, также как и аналогичные соединения фосфора и мышьяка, в уранаты. Однако, в отличие от исследованных ранее уранофосфатов и ураноарсенатов, для уранованадатных систем не характерно большое разнообраконверсии в этих условиях. В исследуемых продуктов системах зие  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  при pH > 11 – 13 идентифицированы хорошо воспроизводимые кристаллические фазы диуранатов различных элементов A<sup>I</sup><sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и A<sup>II</sup>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Образование полиуранатов в уранованадатных системах не происходит вследствие большей устойчивости последних и их способности сохранять структуру даже в сильнощелочных растворах (Таблица 4.3). При этом, как и в случае соединений фосфора и мышьяка, уранованадаты бария и стронция проявляют значительно большую аналогию с соединениями лития, натрия, калия, рубидия и цезия. В щелочной области они конвертируют в диуранаты соответствующих элементов:

$$2A^{I}VUO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 6OH^{-} \leftrightarrow A^{I}_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + 2VO_{4}^{3-} + (2n+3)H_{2}O; \qquad (4.2)$$

$$A^{II}(VUO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 6OH^{-} \leftrightarrow \qquad (4.2)$$

$$\leftrightarrow A^{II}U_{2}O_{7(\kappa)} + 2VO_{4}^{3-} + (n+3)H_{2}O; \qquad A^{II} - Sr, Ba.$$
(4.3)

Уранованадаты магния и, в меньшей степени кальция, по свойствам близки соединениям d-переходных элементов и в щелочных средах они конвертируют в диуранат натрия:

$$A^{II}(VUO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2Na^{+} + 8OH^{-} \leftrightarrow$$
  

$$\leftrightarrow Na_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + A^{II}(OH)_{2(aM)} + 2VO_{4}^{3-} + (n+3)H_{2}O; A^{II}-Mg; \quad (4.4)$$
  

$$A^{II}(VUO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2Na^{+} + 6OH^{-} \leftrightarrow$$
  

$$\leftrightarrow Na_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + A^{2+} + 2VO_{4}^{3-} + (n+3)H_{2}O; A^{II}-Ca. \quad (4.5)$$

Как уже было отмечено в разделе 3.3.1, причина такого различия в поведении соединений щелочноземельных элементов заключается в невозможности образования диуранатов состава А<sup>II</sup>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с небольшими по размеру атомами магния и кальция.

Различие в поведении уранованадатов и соединений  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$ , позиции  $B^{V}$  в которых занимают атомы фосфора и мышьяка, заключается еще и в образовании в уранофосфатных и ураноарсенатных системах таких вторичных донных фаз, как ( $UO_{2}$ )<sub>3</sub>( $B^{V}O_{4}$ )<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и  $UO_{3}\cdot nH_{2}O$ . Подобные соединения не обнаружены при исследовании гетерогенных водно-солевых систем уранованадатов. Невозможность их образования в исследуемых системах подтверждают и термодинамические расчеты. Из Таблицы 4.4 видно, что константы равновесия таких потенциальных реакций конверсии, как (4.6 – 4.7), для всех уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов имеют небольшие значения, как правило, гораздо меньше 1.

$$3A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 4kH^{+} \leftrightarrow$$
  

$$\leftrightarrow k(UO_{2})_{3}(VO_{4})_{2} \cdot 4H_{2}O_{(\kappa)} + 3A^{2+} + kVO_{2}^{+} + (3n-2k)H_{2}O; \quad (4.6)$$
  

$$A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + kOH^{-} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow kUO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{(\kappa)} + A^{k+} + kHVO_{4}^{2-} + (n-2.25k)H_{2}O.$$
(4.7)

Этот факт, наряду с положительными значениями стандартных функций Гиббса соответствующих реакций свидетельствует о невозможности превращения уранованадатов в  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot nH_2O$  и  $UO_3 \cdot nH_2O$  в стандартных условиях. Невозможность образования гидратированного оксида урана (VI) и ванадата уранила обусловлена их большей растворимостью по сравнению с уранованадатами (Рисунок 4.4) во всем интервале кислотности. Причины большей устойчивости соединений  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$  по сравнению с  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$  в случае ванадия могут быть выяснены в результате исследования строения и свойств ванадата уранила, которое будет проведено в следующем разделе.

Таким образом, уранованадаты щелочных и щелочноземельных элементов сохраняют свою структуру в равновесии с водными растворами в широком интервале кислотности. Этот интервал для соединений  $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$  гораздо больше, чем для уранофосфатов и ураноарсенатов с аналогичной природой  $A^k$ . Устойчивость уранованадатов возрастает с увеличением радиуса межслоевого атома в рядах соединений с одинаковой степенью окисления  $A^k$ .

### 4.2.2. Синтез, строение и свойства ванадата уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-4H<sub>2</sub>O

Ванадат уранила относится к соединениям с общей формулой  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $B^V - P$ , As, V), которые могут образовываться в качестве продуктов конверсии в гетерогенных водно-солевых системах  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$ . Эти соединения также представляют интерес как самостоятельные объекты исследования, в которых атомное соотношение  $B^V$ : U отлично от 1 : 1. В данном разделе разработана методика синтеза и впервые получен ванадат уранила состава

 $(UO_2)_3(VO_4)_2$ ·4H<sub>2</sub>O, исследовано его строение и состояние в водных растворах [91, 167].

#### 4.2.2.1.Строение и свойства ванадата уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

Ранее в разделе 3.2.4.2 нами было показано, что фосфаты и арсенаты  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2.4H_2O$  (B<sup>V</sup> P, As) вида имеют уранила \_ аналогичный функциональный По состав И строение. принципам компоновки оба могут координационных полиэдров соединения быть отнесены к многочисленному семейству соединений урана (VI) состава  $UO_2[B^VUO_6]_2 \cdot nH_2O$  со слоистым типом структуры. В статье [373] сообщалось о синтезе и структурных характеристиках производного ванадия (V) состава  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ . Также как в фосфате и арсенате уранила, кристаллическая решетка ортованадата уранила имеет слоистое строение. Основу структуры данного соединения составляют слои вида  $[VUO_6]_{2\infty}^{\delta}$ , в которых цепочки связанных друг с другом по общему ребру пентагональных бипирамид UO<sub>7</sub> объединены тетраэдрами VO<sub>4</sub>. Слои связаны между собой уранильными группами и молекулами H<sub>2</sub>O. Две молекулы H<sub>2</sub>O из пяти в формульной единице соединения удерживаются в цеолитоподобных полостях между слоями слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. Ортованадат уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O является в настоящее время единственным из известных соединений урана (VI), в котором ванадий проявляет тетраэдрическую координацию.

Ортованадат уранила состава  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$  синтезировали из пированадата уранила  $(UO_2)_2V_2O_7$ . Синтез проводили в гидротермальных условиях при температуре 200°C в водном растворе с pH ~ 7 в течение 48 часов. Выбранный температурный режим и кислотность среды способствовали протеканию реакции:

$$3(UO_2)_2V_2O_7 + 8H_2O \rightarrow 2(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O + V_2O_5$$
 (4.8)

и ограничивали возможность включения в структуру соединения слабосвязанной молекулярной H<sub>2</sub>O. Примесь свободного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в ортованадате уранила удаляли

промыванием осадка аммиачным водным раствором, нагретым до 50°С. Затем осадок промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Представленные в Таблице 4.5 результаты показывают, что полученное соединение является тетрагидратом  $3UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O_5$ .

Таблица 4.5. Результаты химического анализа ортованадата уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

Соелинение	UO <sub>3</sub> , N	acc %	$V_2O_5$ , N	macc %	Н <sub>2</sub> О, масс %		
Codimente	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	
$(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$	76.95	77.16	16.29	16.37	6.44	6.47	

Приведенные в Таблице 4.6 рентгенографические данные синтезированного соединения указывают на то, что оно является кристаллографическим аналогом известного ортованадата уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O [373]. Различие в одну молекулу воды на формульную единицу соединения между приведенным в [373] пентагидратом и полученном нами тетрагидратом может быть обусловлено тем, что часть молекулярной H<sub>2</sub>O является слабосвязанной, не занимает самостоятельных кристаллографических позиций и переход (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O → (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и далее в тригидрат не приводит к каким-либо заметным изменениям кристаллической решетки. Действительно, процесс дегидратации тетрагидрата протекает постадийно и в весьма широком температурном интервале, а общее количество удаляемой H<sub>2</sub>O (кривая TГ, Рисунок 4.5) соответствует представленным в Таблице 4.5 результатам химического анализа. По результатам высокотемпературной рентгенографии (Таблице 4.6) и термографии (Рисунок 4.5) удаление одной из четырех молекул H<sub>2</sub>O происходит до 70°C и не приводит к изменению рентгенографических данных. Оставшиеся три молекулы H<sub>2</sub>O на формульную единицу уранованадата составляют координационное окружение межслоевых атомов урана (VI) и их удаление происходит в три этапа. Им соответствует три эффекта на кривой ДТА. Удаление одной из трех молекул H<sub>2</sub>O при 168°C сопровождается эндоэффектом, приводит к уменьшению межслоевого расстояния



Рисунок 4.5. Термограмма соединения  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 

**Таблица 4.6**. Рентгенографические характеристики соединений вида  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot nH_2O$ 

d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
				$(UO_2)$	$)_3(VO_4)$	$)_2 \cdot 4H_2O(3)$	H <sub>2</sub> O)				
8 986(5)	73	4 353(8)	42	3 475(3)	38	3 064(0)	46	2.801(2)	19	2,494(3)	31
5.412(1)	93	3.739(4)	21	3.327(7)	50	2.987(3)	25	2.706(6)	26	1.797(7)	21
4.493(7)	100	3.581(9)	45	3.172(2)	31	2.900(4)	40	2.588(6)	25		
				J)	$JO_2)_3(V$	$VO_4)_2 \cdot 2H_2O_4$	)			1	
8.040(9)	71	4.905(0)	77	3.549(6)	68	2.851(6)	100	2.278(5)	38	1.938(9)	31
5.881(1)	37	4.769(0)	36	3.240(1)	47	2.745(9)	23	2.252(2)	37	1.883(7)	41
5.685(9)	26	4.201(4)	38	3.183(4)	44	2.655(7)	33	2.230(9)	31	1.829(0)	28
5.469(7)	34	4.083(0)	62	3.101(1)	45	2.578(6)	36	2.163(3)	19	1.761(2)	32
5.171(8)	88	4.006(7)	79	3.049(2)	97	2.468(8)	27	2.145(6)	28	1.743(7)	52
4.959(4)	71	3.661(7)	73	2.926(3)	48	2.387(8)	29	2.006(3)	29		
				(	$UO_2)_3($	$VO_4)_2 \cdot H_2C$	)				
7.497(5)	76	3.743(7)	100	2.977(7)	45	2.338(7)	16	1.928(1)	28	1.667(9)	13
5.015(0)	56	3.664(7)	38	2.920(7)	27	2.250(1)	27	1.885(2)	31	1.644(8)	13
4.921(2)	59	3.583(3)	65	2.830(5)	92	2.156(4)	22	1.847(8)	14		
4.769(0)	20	3.233(2)	29	2.736(1)	15	2.067(1)	21	1.790(1)	19		
4.094(2)	27	3.190(1)	23	2.588(7)	29	2.033(6)	19	1.744(3)	33		
4.006(7)	23	3.059(5)	48	2.402(5)	16	1.946(8)	16	1.689(4)	15		
$(UO_2)_3(VO_4)_2$											
7.264(4)	79	4.347(9)	17	3.367(5)	23	2.739(4)	13	2.243(6)	22	1.856(3)	13
6.839(4)	22	4.116(7)	23	3.203(6)	60	2.649(6)	19	2.166(3)	26	1.831(1)	19
4.959(4)	71	3.658(7)	60	3.082(2)	52	2.398(8)	17	2.075(2)	21	1.746(8)	25
4.799(7)	19	3.620(6)	100	2.913(2)	37	2.341(1)	19	1.897(0)	22	1.695(2)	14
4.560(1)	25	3.572(0)	58	2.835(7)	88	2.272(9)	23	1.883(7)	33		

(Таблице 4.6) и изменению рентгенометрических данных. Вследствие этого происходит перераспределение его валентных усилий, что приводит к упрочнению оставшихся связей и повышению температуры удаления последующих молекул  $H_2O$ . Так, удаление третьей молекулы  $H_2O$  происходит при 185°C и также приводит к сближению слоев и изменению рентгенометрических данных. Удаление последней молекулы  $H_2O$  наблюдается при 346°C. Кристаллическая решетка безводного соединения состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> сохраняет выражено слоистое строение с индивидуальным набором кристаллографических характеристик. Соединение (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> весьма гигроскопично и при охлаждении практически мгновенно поглощает из воздушной среды три молекулы  $H_2O$ , возвращаясь в исходное кристаллическое состояние. Присоединение четвертой молекулы  $H_2O$  и, вероятно, последующих происходит лишь при непосредственном контакте уранованадата с жидкой водной фазой и температуре не выше 20°C.

ИК спектр (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O весьма характеристичен и информативен (Таблица 4.7). В нем хорошо выражены три группы колебаний. Среди них, колебания молекулярной  $H_2O_2$ , уранильной группы  $UO_2^{2+}$  и ванадатного тетраэдра. Форма колебаний H<sub>2</sub>O свидетельствует о том, что вся вода сохраняет колебательную индивидуальность. Разделение полос  $v_{as}$  и  $v_s$  H<sub>2</sub>O и положение полосы  $\delta$ (H<sub>2</sub>O) при 1610 см<sup>-1</sup> характерно для изолированных молекул H<sub>2</sub>O, составляющих координационное окружение межслоевых атомов урана (VI) или находящихся в цеолитоподобных полостях кристаллической решетки, что соответствует структуре пентагидрата [373]. Полосы v(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) весьма интенсивны и их положение в спектре при 878 ( $v_s$ ) и 948 ( $v_{as}$ ) см<sup>-1</sup> соответствует семерной координации U(VI). Вместе с тем, вызывают сомнение приведенные в работе [373] длины уранкислородных связей в межслоевых группах UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, равные 1.59 и 1.41 Å. Они неоправданно малы и по многочисленным литературным данным [308, 15] в пентагональной бипирамиде U(VI) не могут быть короче 1.7 Å. Подтверждением этому может служить отсутствие в ИК спектре каких-либо полос в области 1000 см<sup>-1</sup> или выше, которые можно было бы отнести к столь коротким уран-кислородным свя-

Отнесение полос	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Отнесение полос	Волновое число, см <sup>-1</sup>
$v_{as}$ (H <sub>2</sub> O)	3595 ср	$v_{s} (UO_{2}^{2+})_{II}$	868 c
$v_{s}$ (H <sub>2</sub> O)	3512 cp	$\nu$ (VO <sub>4</sub> )	791 c
δ (H <sub>2</sub> O)	1610 cp		759 пл
$v_{as} (UO_2^{2+})_I$	948 c		719 пл
$v_{s} (UO_{2}^{2+})_{I}$	878 c		700 c
$\nu_{as} (UO_2^{2+})_{II}$	938 c	$\delta(VO_4)$	< 425 cp

**Таблица 4.7.** Отнесение полос в ИК спектре ортованадата уранила состава  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 

Обозначения: с. – сильная, ср. – средняя, пл. – плечо.

зям. Отнесение полос в ИК спектре (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O приведено в Таблице 4.7.

Таким образом, синтезирован ортованадат уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Показано, что по форме и принципам компоновки координационных полиэдров ванадия и урана данное соединение является структурным и функциональным аналогом известных фосфатов и арсенатов уранила и относится к многочисленному семейству производных U(VI) со слоистым типом кристаллической решетки. В отличие от соединений A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O, координационным полиэдром ванадия в которых является квадратная пирамида VO<sub>5</sub>, в структуре слоя  $(UO_2)_3(VO_4)_2$ ·4H<sub>2</sub>O ванадий образует не типичный для него тетраэдр VO<sub>4</sub>. Такое различие в строении является причиной несколько меньшей устойчивости ванадата уранила по сравнению с уранованадатами и объясняет отсутствие (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O в равновесных гетерогенных системах  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ .

# 4.2.2.2. Состояние ванадата уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O в водных растворах

Экспериментальное исследование и моделирование состояния гетерогенной системы «(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» показало, что ортованадат ура-



Рисунок 4.6. Расчетные диаграммы состояния твердой фазы в системе «(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O – водный раствор» и продуктов его конверсии

нила сохраняет состав и структуру при контакте с водными растворами различной кислотности в интервале pH от 2 до 7. Из приведенных на Рисунке 4.6 кислотноосновных границ существования равновесных донных фаз в системе « $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O_{(\kappa)}$  – водный раствор» следует, что при pH < 2 ортованадат уранила разлагается с выделением в донную фазу гидратированного оксида ванадия (V) по реакции:

$$(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O_{(\kappa)} + 6H^+ \rightarrow V_2O_{5(aM)} + 3UO_2^{2+} + 7H_2O.$$
(4.9)

При этом уран (VI) полностью переходит в раствор в виде  $UO_2^{2^+}$ . В щелочных средах при pH > 7 происходит конверсия ортованадата уранила в смесь аморфизированного гидратированного оксида урана (VI) состава  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  и NaVUO<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O:

$$(UO_{2})_{3}(VO_{4})_{2} \cdot 4H_{2}O_{(\kappa)} + 2NaOH + 1.25H_{2}O \rightarrow$$
  
$$\rightarrow UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{(\tau)} + 2NaVUO_{6} \cdot 2H_{2}O_{(\tau)}.$$
(4.10)

В сильнощелочных средах при pH > 12 структура исследуемого ванадата уранила разрушается с образованием диураната:

 $2(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O_{(\kappa)} + 6Na^+ + 18OH^- \rightarrow 3Na_2U_2O_{7(\tau)} + 4VO_4^{3-} + 17H_2O.$ (4.11)

Появление этих соединений вторичного происхождения подтверждено нами методом рентгенофазового анализа образцов донных фаз, прокаленных до кристаллического состояния. Идентификация всех фаз основана на полном совпадении их

Растворитель	рН, С, моль/л	S, моль/л	Растворитель	рН, С, моль/л	S, моль/л
1 M	pН	0.58	H <sub>2</sub> O	pН	4.21
HClO <sub>4</sub>	$C_U \cdot 10^2$	5.29±0.13		$C_{\rm U} \cdot 10^{6}$	$1.44 \pm 0.08$
	$C_V \cdot 10^2$	3.98±0.11		$C_V \cdot 10^6$	$0.64 \pm 0.08$
$1 \cdot 10^{-1} M$	pН	1.05	$1 \cdot 10^{-4} M$	pН	4.33
HClO <sub>4</sub>	$C_U \cdot 10^2$	9.04±0.20	NaOH	$C_U \cdot 10^5$	7.49±0.58
	$C_V \cdot 10^2$	1.31±0.29		$C_V \cdot 10^5$	5.74±0.63
5·10 <sup>-2</sup> M	pН	2.39	1·10 <sup>-3</sup> M	pН	4.35
HClO <sub>4</sub>	$C_U \cdot 10^3$	4.27±0.12	NaOH	$C_U \cdot 10^5$	1.22±0.06
	$C_V \cdot 10^3$	0.67±0.02		$C_V \cdot 10^5$	0.55±0.08
$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	pН	2.84	5·10 <sup>-3</sup> M	pН	5.50
HClO <sub>4</sub>	$C_U \cdot 10^4$	4.89±0.21	NaOH	$C_U \cdot 10^6$	1.78±0.15
	$C_V \cdot 10^4$	2.64±0.11		$C_V \cdot 10^6$	1.26±0.25
$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	pН	3.39	$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	pН	10.09
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	11.3±0.5	NaOH	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	2.39±0.11
	$C_V \cdot 10^5$	6.70±0.44		$C_V \cdot 10^3$	3.31±0.15
$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	pН	3.51	$1 \cdot 10^{-1} M$	pН	12.37
HClO <sub>4</sub>	$C_U \cdot 10^5$	7.33±0.42	NaOH	$C_{\rm U} \cdot 10^5$ ,	7.60±0.30
	$C_V \cdot 10^5$	4.50±0.30		$C_V \cdot 10^3$	3.76±0.15
5·10 <sup>-4</sup> M	pH	3.62	1 M NaOH	pH*	14.00
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	5.30±0.32	]	$C_{U} \cdot 10^4$	1.84±0.06
	$C_V \cdot 10^5$	2.86±0.20		$C_V \cdot 10^3$	3.76±0.13

**Таблица 4.8**. Концентрации U(VI) и V(V) в насыщенных водных растворах ванадата уранила ( $25^{\circ}$ C)

рентгенометрических данных с набором рентгеновских максимумов отражения известных в литературе соединений [53, 96].

В зависимости от кислотности среды изменяется не только состав и строение донной фазы в системе «(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор», но состав и свойства насыщенных водных растворов. Экспериментальные значения концентраций урана (VI) и ванадия (V) в гетерогенных водно-солевых системах, представленные в Таблице 4.8, хорошо согласуются с результатами исследования донных фаз. Так, в кислотно-основном интервале существования (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O соотношение концентраций C<sub>U</sub>/C<sub>V</sub> в равновесном растворе в пределах погрешности соответствует стехиометрии равновесных донных фаз C<sub>U</sub>/C<sub>V</sub> = 1.5. Значения растворимости ванадата уранила в области его существования, рассчитанные по соотношению  $S = 0.5 \cdot {C_V/3} + {C_V/2}$ , представлены в Таблице 4.9 и нанесены в виде точек на теоретическую кривую (Рисунок 4.7). Растворимость (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

pН	<b>S,</b> моль/л	pН	<b>S,</b> моль/л
2.39	$(8.78 \pm 1.26) \cdot 10^{-4}$	3.78	$(1.10\pm0.22)\cdot10^{-5}$
2.84	$(1.48\pm0.24)\cdot10^{-4}$	4.21	$(4.00\pm1.08)\cdot10^{-6}$
3.39	$(3.56\pm0.66)\cdot10^{-5}$	4.33	$(2.68\pm0.86)\cdot10^{-6}$
3.51	$(2.35\pm0.52)\cdot10^{-5}$	4.35	$(3.41\pm0.90)\cdot10^{-6}$
3.62	$(1.60\pm0.38)\cdot10^{-5}$	5.50	$(6.11\pm2.92)\cdot10^{-7}$

Таблица 4.9. Растворимость  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$  в водных растворах  $HClO_4$ 



**Рисунок 4.7.** Расчетная кривая (сплошная линия) и экспериментальные значения (точки) растворимости (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

в зависимости от pH изменяется на несколько порядков от 10<sup>-7</sup> моль/л в слабокислых и нейтральных средах, до 10<sup>-5</sup> – 10<sup>-4</sup> моль/л в кислых растворах. При pH  $\leq$  2 в результате протекания реакции (4.9) концентрация урана (VI) в насыщенных водных растворах увеличивается и соотношение C<sub>U</sub>/C<sub>V</sub> становится больше 1.5. Конверсия соединений, протекающая в щелочных средах в соответствии с уравнением реакции (15), также приводит к изменению стехиометрического соотношения урана и ванадия в растворе и отношение C<sub>U</sub>/C<sub>V</sub> становится менее 1.5. При этом равновесные водные растворы имеют весьма сложный состав, который изменяется в зависимости от величины pH насыщенного водного раствора и соответствует составу твердой донной фазы (Рисунок 4.8).

Таким образом, ванадат уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O имеет строго определенные кислотно-основные интервалы существования, за пределами которых он превращается в соединения иного состава и строения. При этом его



**Рисунок 4.8.** Расчетные диаграммы состояния U(VI) и V(V) в водных растворах  $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 

растворимость во всем интервале устойчивости превышает растворимость уранованадатов A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O, что обусловливает невозможность образования этого соединения в гетерогенных системах уранованадатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов.

# 4.2.3. Растворимость соединений $A^{k}(VUO_{6})_{k}$ $\cdot nH_{2}O(A^{k} - Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba)$ в водных растворах

Концентрация урана (VI) и других структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов изменяется в зависимости от кислотности среды таким же образом, как и в уранофосфатных и ураноарсенатных системах (Таблицы 4.10 – 4.11). Это выражается в стехиометрическом соотношении урана (VI), ванадия (V) и A(k) в водном растворе в интервале устойчивости соединений  $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$  и в наруше-

раство-	исходная						
ритель	твердая						
	фаза	LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NaVUO <sub>6</sub>	KVUO <sub>6</sub>	RbVUO <sub>6</sub>	CsVUO <sub>6</sub>	TIVUO <sub>6</sub>
	pH, C						
	рН	1.28	1.05	1.28	1.25	1.30	1.30
$1 \cdot 10^{-1} M$	С <sub>V</sub> , моль/л	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(4.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(8.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	$(3.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(1.20 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(7.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm U}$ , моль/л	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	$(7.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$(1.26 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(1.10 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(6.7 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$
	pН	2.93	2.84	2.05	2.20	2.2	2.2
$1 \cdot 10^{-2} M$	С <sub>V</sub> , моль/л	$(6.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(7.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(1.21 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$	$(8.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$
HClO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> , моль/л	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(6.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(1.11 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	$(4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$
_	pН	5.40	3.39	3.07	3.60	3.95	—
$1 \cdot 10^{-3} M$	С <sub>V</sub> , моль/л	$(6.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(4.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(5.1\pm0.5)\cdot10^{-6}$	$(8.90 \pm 0.31) \cdot 10^{-5}$	—
HClO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> , моль/л	$(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(4.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(4.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(4.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(8.77 \pm 0.39) \cdot 10^{-5}$	_
	pН	7.08	7.60	7.20	6.90	6.80	—
H <sub>2</sub> O	С <sub>V</sub> , моль/л	$(5.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(2.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	_	_	-	_
	С <sub>U</sub> , моль/л	$(5.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(6.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-7}$	$(8.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-8}$	$(5.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-8}$	$(3.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-8}$
	pН	9.75	8.28	7.90	8.30	8.43	_
1·10 <sup>-3</sup> M	С <sub>V</sub> , моль/л	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(4.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	_	_	_	—
NaOH	$C_{\rm U}$ , моль/л	$(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$(7.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(6.3\pm0.6)\cdot10^{-7}$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	—
	pН	12.00	11.20	11.76	11.82	11.88	—
$1 \cdot 10^{-2} M$	С <sub>V</sub> , моль/л	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(7.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(4.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(3.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	—
NaOH	С <sub>U</sub> , моль/л	$(5.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(6.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	_
	pН	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	—
$1 \cdot 10^{-1} M$	С <sub>V</sub> , моль/л	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(5.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	$(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(6.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	_
NaOH	$\overline{C}_{U}$ , моль/л	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(7.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(4.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(3.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(4.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	_

Таблица 4.10. Концентрации V	(V) и U	VI)	в насыщенных водных	раство	рах соеди	инений А	VUO <sub>6</sub>	•nH <sub>2</sub> O	(25°	C)
------------------------------	---------	-----	---------------------	--------	-----------	----------	------------------	--------------------	------	----

раство- ритель	pH, C	Mg	Ca	Sr	Ba
1	pH	1.29	0.98	0.66	1.30
$1.10^{-1} \text{ M}$	С <sub>V</sub> , моль/л	$(4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(6.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(4.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
HCIO <sub>4</sub>	С <sub>U</sub> , моль/л	$(5.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	$(4.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
4.40-2.3.6	pН	2.74	2.43	2.20	2.02
$1 \cdot 10^{2} \text{ M}$	$C_V$ , моль/л	$(4.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(5.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(4.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
HCIO <sub>4</sub>	$C_{\rm U}$ , моль/л	$(5.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(6.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
	pН	3.33	3.14	3.02	2.98
$1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$C_V$ , моль/л	$(9.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(4.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(2.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
HCIO <sub>4</sub>	$C_{\rm U}$ , моль/л	$(7.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(5.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$
	pН	6.83	5.67	5.49	5.06
$H_2O$	$C_V$ , моль/л	$(5.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	—
	$C_{\rm U}$ , моль/л	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(6.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(4.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(3.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$
1.10 <sup>-3</sup> M	pН	7.37	7.92	9.09	9.08
NaOH	$C_V$ , моль/л	$(6.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	$(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(8.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	_
	С <sub>U</sub> , моль/л	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(4.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(2.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$
$1.10^{-2} \text{ M}$	pН	11.62	11.88	12.31	12.25
NaOH	С <sub>V</sub> , моль/л	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(5.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
	С <sub>U</sub> , моль/л	$(9.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	$(2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(3.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
4 4 00 1 2 5	pH	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*
$1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$	С <sub>V</sub> , моль/л	$(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(7.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(5.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$
NaOH	С <sub>U</sub> , моль/л	$(8.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(7.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(5.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$

**Таблица 4.11.** Концентрации V(V) и U(VI) в насыщенных водных растворах соединений  $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$  (25°C)

нии этого соотношения за пределами интервалов их существования. Аналогия уранованадатов, уранофосфатов и ураноарсенатов проявляется и в характере изменения их растворимости в зависимости от кислотности (Рисунки 4.3, 3.4, 3.18) и даже в ионно-молекулярном составе насыщенных водных растворов.

Растворимость уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов, также как и аналогичных производных фосфора и мышьяка, минимальна в нейтральных средах при pH 6 – 8. При этом в данных условиях она, как правило, ниже, чем растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов в 2 – 50 раз. Как видно из Таблицы 4.12, в воде при pH 7 растворимость уранованадатов принимает значения порядка  $10^{-8} - 10^{-6}$  моль/л в зависимости от природы A<sup>k</sup>. Увеличение и уменьшение кислотности приводит к резкому возрастанию растворимости исследуемых соединений на несколько порядков до  $10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л в сильнокислых и сильнощелочных растворах (Таблица 4.10 – 4.11).

Соединение	Растворимость, моль/л	Соединение	Растворимость, моль/л
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$2.6 \cdot 10^{-6}$	TIVUO <sub>6</sub>	$1.2 \cdot 10^{-8}$
NaVUO <sub>6</sub>	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$Mg(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$1.3 \cdot 10^{-7}$
KVUO <sub>6</sub>	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$Ca(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	5.0·10 <sup>-8</sup>
RbVUO <sub>6</sub>	$7.4 \cdot 10^{-8}$	Sr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$3.0 \cdot 10^{-8}$
CsVUO <sub>6</sub>	$3.7 \cdot 10^{-8}$	$Ba(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$1.1 \cdot 10^{-8}$

**Таблица 4.12.** Растворимость уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  в водных растворах при pH 7

Увеличение размерного параметра межслоевого атома В рядах А<sup>I</sup>VUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O и А<sup>II</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O приводит к уменьшению величины растворимости соединений при одинаковой кислотности в 10 – 100 раз. Такая же тенденция, только в несколько меньшей степени, характерна для уранофосфатов и ураноарсенатов. Она обусловлена уменьшением энергии гидратации A<sup>k</sup> и увеличением энергии кристаллической решетки соединений A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O в этом же направлении (см. раздел 3.2.1). Более заметное влияние природы A<sup>k</sup> на растворимость уранованадатов по сравнению с уранофосфатами и ураноарсенатами вызвано, по всей вероятности, меньшей степенью гидратации межслоевых атомов в их структуре.

Произведения растворимости K<sub>S</sub> уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов, рассчитанные с использованием экспериментальных данных о концентрациях структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах (Таблицы 4.10 – 4.11), приведены в Таблице 4.13. Вычисления проводили в соответствии со следующей реакцией:

$$A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} \leftrightarrow A^{k+} + kUO_{2}^{2+} + kVO_{4}^{3-} + nH_{2}O; \qquad (4.12)$$

$$K_{S} = a(A^{k+}) \cdot a(UO_{2}^{2+})^{k} \cdot a(VO_{4}^{3-})^{k}.$$
(4.13)

**Таблица 4.13.** Произведения растворимости уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ 

Соединение	lgKs	Соединение	рК <sub>S</sub>
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$-28.7\pm0.3$	TIVUO <sub>6</sub>	$-34.6\pm0.4$
NaVUO <sub>6</sub>	$-30.5\pm0.3$	Mg(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$-56.1 \pm 0.5$
KVUO <sub>6</sub>	$-31.5 \pm 0.4$	$Ca(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$-57.8\pm0.5$
RbVUO <sub>6</sub>	$-32.6\pm0.3$	$Sr(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$-58.8\pm0.5$
CsVUO <sub>6</sub>	$-33.5 \pm 0.4$	$Ba(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$-60.9 \pm 0.5$



**Рисунок 4.9.** Зависимость  $lgK_s$  от ионного радиуса для уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов состава  $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ 

**Таблица 4.14.** Стандартные функции Гиббса образования и растворения уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O

Соединение	– Δ <sub>f</sub> G°(298), кДж/моль	∆ <sub>r</sub> G°(298), кДж/моль	Соединение	– Δ <sub>f</sub> G°(298), кДж∕моль	Δ <sub>r</sub> G°(298), кДж/моль
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$2775 \pm 13$ $2762 \pm 7$	164 ± 3	TIVUO <sub>6</sub>	2073 ± 15 2073 ± 18 [136]	198 ± 4
NaVUO <sub>6</sub>	2280 ± 13 2269 ± 7 [136]	174 ± 3	Mg(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$5648 \pm 30$ $5660 \pm 12$ [19]	320 ± 8
KVUO <sub>6</sub>	2306 ± 15	$179 \pm 4$	$Ca(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	5756 ± 30	330 ± 8
	$2289 \pm 10[136]$			$5735 \pm 14[19]$	
RbVUO <sub>6</sub>	$2314\pm13$	$186 \pm 3$	$Sr(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$5772\pm30$	$336\pm8$
	2298 ± 15 [136]			5789 ± 19 [19]	
CsVUO <sub>6</sub>	$2326 \pm 15$	191 ± 4	Ba(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$5778 \pm 30$	$347\pm8$
	2317 ± 15 [136]			5807 ± 20 [19]	

Из Рисунка 4.9 видно, что значения произведений растворимости исследуемых соединений уменьшаются с увеличением радиуса межслоевого атома, что хорошо согласуется с увеличением устойчивости соединений в этом направлении.

Произведения растворимости использованы для расчета образования термодинамических функций растворения исследуемых И уранованадатов. Расчетные данные представлены в Таблице 4.14. Большие положительные значения  $\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\rm o}(298)$ хорошо согласуются c низкой высокой устойчивостью уранованадатов растворимостью И щелочных И щелочноземельных элементов. Расчетные функции Гиббса соединений совпадают с известными в литературе значениями, определенными калориметрически, в пределах погрешности эксперимента. Это свидетельствует о надежности физикохимической модели, предложенной в главе 2, и позволяет рекомендовать ее для определения  $\Delta_f G^o(298)$  уранованадатов методом растворимости.

Таким образом, растворимость уранованадатов щелочных И щелочноземельных элементов в зависимости от кислотности среды изменяется на 3 – 4 порядка. Гораздо меньшее влияние на величину растворимости оказывает В межслоевого атома. целом природа исследованные уранованадаты характеризуются меньшей растворимостью, чем соответствующие уранофосфаты Экспериментальные данные использованы для расчета ураноарсенаты. И произведений растворимости и термодинамических функций образования и растворения десяти соединений, для восьми из них эти константы получены впервые.

# 4.2.4. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов соединений $A^{k}(VUO_{6})_{k}$ nH<sub>2</sub>O ( $A^{k}$ – Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba)

Аналогичный характер изменения растворимости уранованадатов, уранофосфатов и ураноарсенатов в зависимости от кислотности среды обусловлен близким ионно-молекулярным составом их насыщенных водных растворов. Диаграммы состояния урана (VI) и ванадия (V) в растворе уранованадата лития представлены на Рисунке 4.10. Из этого рисунка видно, что в целом уран в исследуемых гетерогенных системах присутствует в виде тех же ионномолекулярных форм, что и в растворах соединений фосфора и мышьяка (Рисунок 3.6). При этом обращает на себя внимание значительно меньшее содержание его конденсированных форм в нейтральных средах. Это хорошо согласуется с меньшей растворимостью уранованадатов. Ванадий в широком интервале кислотности присутствует в виде ванадиевой кислоты И ee диссоциированных форм. Образование полимерных ионов и молекул в насыщен-

276



**Рисунок 4.10.** Диаграммы состояния U(VI) (a) и V(V) (б) в насыщенных водных растворах LiVUO<sub>6</sub>· $^{2}$ H<sub>2</sub>O

ных водных растворах не происходит, несмотря на то, что о существовании таких форм известно в литературе и их образование было учтено при расчете диаграммы. Отсутствие коллоидных частиц в системе подтверждается и результатами нефелометрического и турбидиметрического исследования, которые свидетельствуют об истинности растворов во всем интервале кислотности.

При рН 6 – 8, где наблюдается минимум растворимости уранованадатов, в растворе одновременно присутствуют ионно-молекулярные формы урана и зарядом. Это обусловливает ванадия c наименьшим И минимальное взаимодействие молекул растворителя с кристаллическим веществом В рассматриваемых условиях. При увеличении и уменьшении рН в растворе появляются ионы с большим зарядом и растворимость соединений увеличивается.

Обращает на себя внимание образование ванадил-ионов  $VO_2^+$  в кислых средах, аналогов которых нет в растворах фосфора (V) и мышьяка (V). Это обусловлено гораздо большей электроположительностью ванадия, чем фосфора и мышьяка, следствием чего является способность  $H_3VO_4$  в кислых средах отщеплять молекулы воды и образовывать устойчивые положительно заряженные комплексы  $VO_2^+$ , подобные  $UO_2^{2^+}$ . Появление этих ионов в водных растворах совпадает с образованием в твердой фазе оксида ванадия (V) и в очередной раз подтверждает взаимосвязь состава водного раствора и твердой фазы и взаимное влияние всех процессов, происходящих в гетерогенной системе.

Таким образом, показано, что ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов уранованадатов во многом обусловливает закономерности растворения и конверсии исследуемых соединений в водных растворах.

В результате исследования уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов в водных растворах было показано, что соединения A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O проявляют большую аналогию с уранофосфатами и ураноарсенатами. Это обусловлено аналогичной урановой основой всех соединений и подобием свойств элементов V группы Периодической системы. В то же время различная электронная конфигурация атомов В<sup>V</sup>, и значительное стремление ванадия к проявлению металлических свойств обусловливает гораздо большую водных устойчивость уранованадатов В растворах по сравнению с уранофосфатами и ураноарсенатами. Она проявляется в более широких кислотноосновных интервалах существования и меньшей растворимости соединений ванадия.

# 4.3. Состояние уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах

В представленном разделе показано, каким образом участие атомов d-переходных и редкоземельных элементов в образовании структуры уранованадатов влияет на их химическую устойчивость. Здесь же проведен сравнительный анализ состояния урановых соединений ванадия, фосфора и мышьяка состава  $A^{II}(B^{V}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O$  и  $A^{III}(B^{V}UO_{6})_{3} \cdot nH_{2}O$  в водных растворах.

# 4.3.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{k}(VUO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O(A^{k} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) в водных растворах$

Уранованадаты d-переходных и редкоземельных элементов, также как фосфора и мышьяка, характеризуются несколько соединения меньшими кислотно-основными интервалами существования, чем аналогичные производные щелочных и щелочноземельных элементов. Эта разница может достигать двух и более единиц рН. Однако в целом большая устойчивость уранованадатов по сравнению с уранофосфатами и ураноарсенатами проявляется и в соединениях d-переходных и редкоземельных элементов. Так, если соответствующие уранофосфаты и ураноарсенаты сохраняют свою структуру при контакте с водными растворами в интервале pH от 1 – 2 до 9 – 10, то аналогичные соединения ванадия устойчивы в более широком интервале кислотности от рН 1 – 2 до 11 – 12. При этом внутри каждого ряда соединений, как А<sup>II</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, так и А<sup>III</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, интервалы устойчивости изменяются несущественно в зависимости от природы межслоевого атома (Таблица 4.15). Такая же закономерность характерна для уранофосфатов и ураноарсенатов соответствующих элементов. Она обусловлена близостью кристаллографических характеристик межслоевых атомов и наибольшим подобием строения соединений А<sup>II</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и А<sup>III</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O внутри каждого ряда.

Диаграммы состояния твердых фаз в равновесных гетерогенных системах уранованадатов всех d-переходных и редкоземельных элементов имеют идентичный вид. На Рисунке 4.11 в качестве примера представлены зависимости массовой доли компонентов донной фазы от pH для соединений никеля и гадоли-

Соотнионио	Интер	вал рН	Соединение	Интервал рН		
Соединение	граница	ширина		граница	ширина	
Mn(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1.6 – 11.6	10.0	Sm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.2 – 11.6	10.4	
Co(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1.8 - 11.2	9.4	Eu(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.2 - 11.4	10.2	
Ni(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2.0 - 11.0	9.0	Gd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.2 - 11.2	10.0	
$Cu(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	1.6 – 11.0	9.4	$Tb(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	1.6 – 11.2	9.6	
$Zn(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	1.8 - 11.2	9.4	Dy(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.4 - 11.4	10.0	
$Cd(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	1.4 - 11.8	10.4	Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.8 - 11.0	9.2	
$Pb(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	1.4 - 11.0	9.6	Er(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.4 - 11.4	10.0	
$La(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	1.4 – 11.8	10.4	Tm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.2 - 11.2	10.0	
$Ce(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	1.6 - 11.2	9.6	Yb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.0 - 11.4	10.4	
Pr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.6 – 11.2	9.6	Lu(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·1H <sub>2</sub> O	1.0 - 11.4	10.4	
Nd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.6 – 11.8	10.2	Y(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.6 – 11.2	9.6	

**Таблица 4.15.** Интервалы существования уранованадатов d- переходных и редкоземельных элементов A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O в насыщенных водных растворах



**Рисунок 4.11.** Состояние равновесной гетерогенной системы «А<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки);

(а) Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды; (б) Зависимость концентраций U(VI) (квадрат) и V(V) (треугольник) в растворе от кислотности среды ния. На этом рисунке заштрихованы участки, в пределах которых наблюдается образование донной фазе различных труднорастворимых В соединений вторичного происхождения. При этом массовая доля вновь образующихся соединений может быть различна и изменяться от сотых долей до десятков процентов. Отметим, что за кислотно-основные интервалы существования исследуемых уранованадатов, представленные в Таблице 4.15. приняты интервалы, в которых твердая фаза содержит более 97 % кристаллического соединения  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{6}$ .

Зa пределами указанных интервалов устойчивости структура уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах разрушается. Из Рисунка 4.11 видно, что также как уранованадаты щелочных и щелочноземельных элементов, исследуемые в данном разделе соединения, в кислых средах конвертируют в аморфный оксида ванадия (V) в соответствие с уравнением реакции (4.1). С точки зрения термодинамики этот процесс выгоден и может самопроизвольно протекать в сильнокислых средах, о чем свидетельствуют большие константы равновесия реакции (4.1) и отрицательные значения Гиббса стандартных функций этой реакции для всех уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов (Таблица 4.16).

В отличие от производных щелочных и щелочноземельных элементов, уранованадаты d-переходных и редкоземльных элементов, также как и аналогичные соединения фосфора и мышьяка, в щелочных средах конвертируют в смесь труднорастворимого гидроксида A<sup>k</sup>(OH)<sub>k</sub> и диуранат натрия:

 $2A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2kNa^{+} + 8kOH^{-} \leftrightarrow$ 

 $\leftrightarrow kNa_2U_2O_{7(\kappa)} + 2A^{k}(OH)_{k(am)} + 2kVO_4^{3-} + (3k+2n)H_2O$ (4.14)

При этом процесс конверсии начинается уже в слабощелочных растворах, где растворимость соответствующих гидроксидов становится заметно ниже, чем исследуемых уранованадатов (Рисунок 4.12). Поскольку растворимость обоих соединений в этих условиях несущественна, то и массовая доля образующегося



**Рисунок 4.12.** Расчетные кривые растворимости  $Gd(VUO_6)_3.10H_2O$ ,  $V_2O_5 H_2O$ ,  $Gd(OH)_3$ ,  $NaU_2O_7$  (расчет проведен без учета конверсии)

**Таблица 4.16.** Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакций конверсии уранованадатов d- переходных и редкоземельных элементов  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ 

Caarmanna	Реакц	ия (4.1)	Реакция (4.14)			
Соединение	K <sub>S</sub>	$\Delta_{\rm r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль	K <sub>S</sub>	$\Delta_{\rm r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль		
Mn(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$5.3 \cdot 10^2$	-15.5	$3.4 \cdot 10^{10}$	-60.1		
Fe(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$2.6 \cdot 10^3$	-19.5	$3.3 \cdot 10^{13}$	-77.1		
Co(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$5.1 \cdot 10^3$	-21.2	$3.2 \cdot 10^{13}$	-77.1		
Ni(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$5.2 \cdot 10^4$	-26.9	$8.2 \cdot 10^{16}$	-96.5		
Cu(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$3.3 \cdot 10^2$	-14.4	$7.0 \cdot 10^{16}$	-96.2		
$Zn(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$1.0 \cdot 10^4$	-22.9	$3.6 \cdot 10^{14}$	-83.1		
$Cd(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$1.5 \cdot 10^{1}$	-6.7	$6.9 \cdot 10^9$	-56.1		
$Pb(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$8.5 \cdot 10^{0}$	-5.3	$3.9 \cdot 10^{15}$	-89.0		
La(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$5.7 \cdot 10^3$	-21.4	$1.5 \cdot 10^{15}$	-86.5		
Ce(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.2 \cdot 10^{7}$	-41.9	$1.1 \cdot 10^{41}$	-234.2		
$Pr(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	$4.1 \cdot 10^8$	-49.1	$3.8 \cdot 10^{40}$	-231.6		
Nd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$4.6 \cdot 10^{6}$	-38.0	$1.1 \cdot 10^{29}$	-165.8		
Sm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.5 \cdot 10^{1}$	-8.0	$3.6 \cdot 10^{34}$	-197.2		
$Eu(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	$4.6 \cdot 10^{1}$	-9.5	$5.5 \cdot 10^{39}$	-226.8		
Gd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$4.7 \cdot 10^{1}$	-9.6	$2.7 \cdot 10^{40}$	-230.7		
$Tb(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	$1.8 \cdot 10^7$	-41.5	$7.9 \cdot 10^{44}$	-256.3		
Dy(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$5.0 \cdot 10^8$	-49.7	$6.5 \cdot 10^{29}$	-170.1		
Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.2 \cdot 10^{11}$	-63.2	$1.7 \cdot 10^{49}$	-281.0		
Er(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.0 \cdot 10^5$	-30.2	$2.7 \cdot 10^{43}$	-247.9		
$Tm(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	$7.3 \cdot 10^{1}$	-10.6	$1.0 \cdot 10^{40}$	-228.4		
Yb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.6 \cdot 10^{-1}$	3.4	$5.6 \cdot 10^{37}$	-215.4		
$Lu(VUO_6)_3 \cdot 1H_2O$	1.8.10-2	9.9	$1.6 \cdot 10^{37}$	-212.3		
$Y(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	$1.8 \cdot 10^8$	-47.2	$1.7 \cdot 10^{42}$	-241.1		

гидроксида невелика (Рисунок 4.11). Конверсия становится заметной лишь в более щелочных растворах и приводит к полному разрушению структуры уранованадатов при рН 11 и выше. Термодинамическая оценка процесса конверсии исследуемых соединений также свидетельствует о самопроизвольном протекании реакции (4.14) в щелочной среде и разрушении структуры уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов в этих условиях (Таблица 4.16).

Таким образом, уранованадаты d-переходных и редкоземельных элементов характеризуются меньшими интервалами существования в водных растворах, чем соединения щелочных и щелочноземельных элементов. Это обусловлено  $A^{k+}$ стремлением к гидролизу образованию В водных растворах И труднорастворимых гидроксидов в щелочных средах. При этом сохраняется общая тенденция увеличения химической устойчивости A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O при переходе от соединений фосфора и мышьяка к соединениям ванадия.

# 4.3.2. Растворимость соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ ( $A^k$ – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) в водных растворах

Концентрации урана (VI) и ванадия (V) в насыщенных водных растворах уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов приведены в Таблицах 4.17 – 4.18. Расчетные кривые растворимости исследуемых соединений изображены на Рисунке 4.3(б). Из всех представленных результатов видно, что уран и другие структурообразующие элементы переходят в водный раствор в стехиометрическом соотношении в широком интервале кислотности. Это свидетельствует о конгрузнтном растворении соединений и согласуется с устойчивостью структуры уранованадатов В установленных интервалах кислотности. При образовании В донной фазе соединений вторичного происхождения даже в небольших количествах стехиометрическое соотношение концентраций элементов в растворе нарушается. Так, в кислых средах при

раство-	$\land$ $A^{II}$							
ритель	pH, C	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
	pН	1.32	1.19	1.17	1.25	1.18	1.22	1.50
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^2$	$9.46\pm0.29$	$1.98\pm0.08$	$5.36\pm0.27$	$4.20\pm0.25$	$8.59\pm0.26$	$1.01 \pm 0.04$	$0.46\pm0.02$
HClO <sub>4</sub>	$C_V \cdot 10^2$	$0.72\pm0.03$	$0.91\pm0.04$	$0.81\pm0.04$	$0.92\pm0.05$	$1.15\pm0.06$	$1.23\pm0.05$	$0.57\pm0.03$
	pН	2.26	2.61	2.65	2.34	2.52	2.61	2.95
$1 \cdot 10^{-2} M$	$C_U \cdot 10^3$	$1.36\pm0.07$	$0.76\pm0.03$	$0.52\pm0.03$	$0.25\pm0.02$	$1.95 \pm 0.10$	$0.20\pm0.01$	$0.04 \pm 0.01$
HClO <sub>4</sub>	$C_V \cdot 10^3$	$0.76\pm0.04$	$0.22\pm0.01$	$0.30\pm0.01$	$0.37\pm0.04$	$0.17\pm0.01$	$0.12\pm0.01$	$0.04 \pm 0.01$
	pН	3.24	3.10	3.20	3.19	3.12	3.22	3.20
$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$C_{U} \cdot 10^{5}$	$2.29\pm0.12$	$5.84\pm0.23$	$12.8\pm0.64$	$9.25 \pm 0.44$	$7.38\pm0.36$	$1.32\pm0.07$	$1.38\pm0.07$
HClO <sub>4</sub>	$C_V \cdot 10^5$	$2.51\pm0.17$	$5.59\pm0.22$	$5.00\pm0.19$	$4.88\pm0.24$	$5.20\pm0.31$	$1.16 \pm 0.7$	$1.00 \pm 0.16$
	pН	6.55	6.21	6.68	6.49	6.92	6.75	6.55
H <sub>2</sub> O	$C_U \cdot 10^7$	$1.66 \pm 0.17$	$2.27\pm0.23$	$4.68\pm0.64$	$1.02 \pm 0.26$	$3.98\pm0.60$	$3.89\pm0.51$	$2.40 \pm 0.19$
$1.10^{-3}$ M	pН	7.58	7.18	7.32	7.67	7.68	7.88	7.32
NaOH	$C_U \cdot 10^7$	$2.57\pm0.20$	$0.68\pm0.15$	$4.80\pm0.52$	$3.26 \pm 0.31$	$4.55\pm0.40$	$4.67\pm0.57$	$1.13 \pm 0.2$
	pН	9.23	9.42	9.58	9.33	9.74	9.67	9.66
$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^7$	$7.65\pm0.61$	$3.26\pm0.16$	$25.1 \pm 2.1$	$12.6\pm0.6$	$21.5 \pm 1.7$	$11.6\pm0.58$	85.6 ± 4.1
NaOH	$C_V \cdot 10^6$	$1.00\pm0.12$	$1.55\pm0.14$	$6.55\pm0.76$	$4.47\pm0.22$	$8.24\pm0.41$	$3.75\pm0.25$	$2.40\pm0.13$
	pН	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*	13.00*
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^4$	$1.12\pm0.03$	$0.83\pm0.03$	$0.92\pm0.05$	$0.46\pm0.03$	$1.12\pm0.06$	$1.32\pm0.06$	$0.92\pm0.05$
NaOH	$C_V \cdot 10^2$	$1.18\pm0.06$	$0.96\pm0.05$	$0.84\pm0.04$	$1.47\pm0.07$	$1.45\pm0.05$	$1.79\pm0.09$	$1.57\pm0.09$
1 M	pН	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*
NaOH	$C_U \cdot 10^4$	$2.16\pm0.11$	$1.65\pm0.08$	$2.91\pm0.15$	$3.26\pm0.16$	$4.58\pm0.25$	$0.73\pm0.04$	$3.67\pm0.18$
	$C_V \cdot 10^2$	$2.48 \pm 0.10$	$2.15 \pm 0.10$	$3.35 \pm 0.17$	$4.73 \pm 0.24$	$2.36 \pm 0.12$	$2.09 \pm 0.12$	$2.80 \pm 0.12$

**Таблица 4.17.** Концентрации U(VI), V(V) и A(II) в насыщенных водных растворах соединений  $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$  ( $A^{II} - Mn$ , Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) (25°C)

\* - рассчитано по концентрации NaOH

Раство- ритель	А <sup>Ш</sup> pH, C, моль/л	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Y
1 10 <sup>-1</sup> M	pН	1.00	1.32	1.36	1.38	0.82	1.39	0.61	1.42	0.96	1.09	1.00	1.35	0.96	1.24	1.28
1.10 M	$C_U \cdot 10^2$	2.24	9.98	9.84	9.78	8.42	2.68	2.64	4.90	8.67	9.13	3.30	2.53	7.41	2.79	8.63
	$C_V \cdot 10^2$	2.80	0.60	0.43	1.19	1.81	0.84	2.32	2.83	3.07	0.79	0.90	1.58	2.41	0.23	3.65
$1.10^{-2}$ M	pН	2.12	2.03	2.13	2.09	1.73	1.86	1.79	2.04	2.20	2.11	1.75	1.85	1.61	1.99	1.82
	$C_U \cdot 10^4$	2.67	19.3	22.7	12.5	30.2	13.3	3.62	9.52	8.61	14.7	4.90	3.27	5.00	5.61	9.29
nci0 <sub>4</sub>	$C_V \cdot 10^4$	2.21	16.0	16.4	16.0	17.6	19.9	3.83	3.82	13.3	18.0	3.44	1.35	8.40	1.51	12.6
1 10 <sup>-3</sup> M	pН	3.11	2.19	2.64	2.96	2.41	2.85	2.11	2.63	2.74	2.70	2.76	2.59	2.37	2.62	2.48
1.10 M HC10	$C_U \cdot 10^5$	0.73	42.3	8.09	1.92	5.67	1.22	10.7	6.70	6.72	9.85	3.51	3.00	4.72	1.53	14.0
nci0 <sub>4</sub>	$C_V \cdot 10^5$	0.70	40.5	7.73	1.84	5.47	1.17	11.20	6.39	6.35	9.43	3.41	3.16	4.54	1.52	13.0
	pН	4.12	4.45	4.50	4.83	4.39	4.38	4.48	4.89	4.77	4.15	3.73	3.66	4.23	3.85	3.74
H <sub>2</sub> O	$C_U \cdot 10^7$	3.18	2.93	3.18	8.80	1.67	4.70	2.53	4.11	5.38	6.87	6.30	1.63	1.68	14.3	9.97
	$C_V \cdot 10^7$	_	-	_	-	_	_	_	_	_	-	-	_	-	_	_
1 10 <sup>-3</sup> M	pН	7.90	7.99	7.32	7.37	7.52	7.69	7.49	7.88	7.38	7.18	7.32	7.87	7.35	7.71	7.81
	$C_U \cdot 10^7$	1.75	1.49	2.49	1.62	1.18	1.60	1.26	1.87	1.93	1.48	1.31	1.66	1.71	1.89	1.86
NaOH	$C_V \cdot 10^6$	_	-	_	-	_	-	_	_	_	_	-	_	-	_	_
$1.10^{-2}$ M	pН	11.86	11.07	11.29	11.39	11.63	11.12	11.58	11.86	11.73	11.81	11.88	11.43	11.69	11.83	11.81
	$C_{\rm U} \cdot 10^{6}$	29.9	4.45	9.49	8.26	32.3	43.5	71.8	42.0	34.0	33.4	46.5	38.9	45.6	46.7	41.5
NaOH	$C_V \cdot 10^3$	4.91	1.45	7.25	2.06	1.26	3.67	3.16	8.20	6.66	20.1	23.1	28.8	8.34	1.65	6.95
1 10 <sup>-1</sup> M	pН	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**	13.00**
NaOH	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	9.10	5.98	9.10	7.91	11.7	11.4	9.50	7.24	6.92	12.30	4.73	9.47	11.90	6.60	12.9
NaOII	$C_V \cdot 10^2$	1.30	1.77	1.93	5.36	1.88	1.80	1.41	6.11	1.88	3.39	4.10	3.01	5.34	1.35	1.11
1 M	pН	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**
	$C_U \cdot 10^4$	4.10	3.98	2.10	1.36	3.17	4.88	2.60	2.30	2.56	4.59	1.68	1.70	4.59	4.30	6.30
INAUTI	$C_V \cdot 10^2$	3.30	1.89	3.29	4.31	1.98	4.30	2.58	7.26	2.82	5.93	5.30	4.25	6.14	3.37	5.70

Таблица 4.18. Концентрации U(VI), V(V) и A(III) в насыщенных водных растворах А<sup>III</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O (A<sup>III</sup>– La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)

\*- рассчитано по концентрации HClO<sub>4</sub> \*\* - рассчитано по концентрации NaOH

pH < 1 - 2 содержание урана в водном растворе существенно превышает концентрацию ванадия. Подобное нарушение стехиометрического соотношения концентраций урана и ванадия в аналогичных условиях наблюдается и для производных щелочных и щелочноземельных элементов. Оно обусловлено образованием труднорастворимого  $V_2O_5$  в кислых средах, растворимость которого и лимитирует концентрацию ванадия в водных растворах. Уран при этом полностью переходит в водный раствор и его концентрация практически не изменяется в зависимости от pH раствора.

В щелочных средах напротив, концентрация ванадия превышает концентрацию урана, что вызвано образованием труднорастворимого диураната натрия в этих условиях. При этом образование даже небольших количеств гидроксида d-переходного или редкоземельного элемента  $A^k(OH)_k$  приводит к резкому уменьшению концентрации A(k) в растворе уже в слабощелочных средах (Рисунок 4.3).Аналогичные закономерности характерны для уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных и редкоземельных элементов и подробно были изложены в разделах 3.4.3 и 3.5.3.

Растворимость уранованадатов, также как исследованных ранее соединений фосфора и мышьяка, существенно изменяется в зависимости от кислотности среды. Она минимальна в нейтральных растворах и увеличивается на несколько порядков в кислых и щелочных средах (Таблицы 4.17 – 4.18). Это хорошо согласуется с ионно-молекулярным составом насыщенных водных растворов. Из Рисунка 4.13 видно, что именно при рН 6 – 8 в водных растворах присутствуют ионно-молекулярные формы урана и ванадия с минимальным зарядом, что и обусловливает минимальную растворимость соединений в этих условиях.

Величина растворимости уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов слабо зависит от природы межслоевого атома и при одинаковой кислотности она варьирует в пределах одного порядка в рядах  $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$  и  $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$  (Таблица 4.19). Анализ полученных результатов показал, что при одинаковых условиях значения S уранованадатов на 1 – 2 порядка ниже, чем



**Рисунок. 4.13.** Диаграммы состояния U(VI), V(V) и A(k) в насыщенных водных растворах  $Ni(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$  и Gd(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O

уранофосфатов и ураноарсенатов с аналогичным видом межслоевого атома. Растворимость исследуемых соединений также меньше по сравнению с растворимостью уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов.

В Таблице 4.20 представлены значения произведений растворимости уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов, вычисленные по экспериментальным данным об их растворимости в водных растворах. Зависимости lgK<sub>s</sub> от ионных радиусов межслоевых атомов показаны на Рисунке 4.14.

Соелицение	Растворимость,	Соелицение	Растворимость,
Соединение	моль/л	Соединение	моль/л
Mn(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3.2·10 <sup>-8</sup>	Sm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.0 \cdot 10^{-9}$
$Co(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	5.2.10-8	$Eu(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	$2.1 \cdot 10^{-9}$
Ni(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	9.5·10 <sup>-8</sup>	Gd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.1 \cdot 10^{-9}$
$Cu(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$3.1 \cdot 10^{-8}$	$Tb(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	5.4·10 <sup>-9</sup>
Zn(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6.1.10-8	Dy(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$6.4 \cdot 10^{-9}$
$Cd(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$1.5 \cdot 10^{-8}$	Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.0 \cdot 10^{-8}$
Pb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$2.1 \cdot 10^{-8}$	Er(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3.9·10 <sup>-9</sup>
La(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3.0·10 <sup>-9</sup>	$Tm(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	$2.2 \cdot 10^{-9}$
Ce(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$5.4 \cdot 10^{-9}$	Yb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{-9}$
Pr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	6.9·10 <sup>-9</sup>	$Lu(VUO_6)_3 \cdot 1H_2O$	$1.2 \cdot 10^{-9}$
$Nd(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	5.1.10-9	$Y(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	6.5·10 <sup>-9</sup>

**Таблица 4.19.** Растворимость уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  в водных растворах при pH 7

**Таблица 4.20.** Произведения растворимости, стандартные функции Гиббса растворения (4.12) и образования уранованадатов d- и f-переходных элементов  $A^{k}(VUO_{6})_{k}$ ·nH<sub>2</sub>O

Соединение	lgK <sub>S</sub>	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль	$-\Delta_{\rm f} { m G}^{ m o},$ кДж/моль
Mn(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$-58.7\pm0.5$	$335 \pm 12$	$5202 \pm 30$
Fe(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$-58.0\pm0.7$	331 ± 12	$5046 \pm 30$
Co(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$-57.7\pm0.5$	$329\pm12$	$5019 \pm 30$
Ni(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$-56.7\pm0.5$	$323 \pm 12$	$5005 \pm 30$
Cu(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$-58.9\pm0.5$	$336 \pm 12$	$4907\pm30$
Zn(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$-57.4\pm0.5$	$328 \pm 12$	$5111 \pm 30$
Cd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	$-60.3\pm0.5$	$344 \pm 12$	$5057\pm30$
Pb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$-60.4\pm0.5$	$345 \pm 12$	$5243\pm30$
La(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-90.3\pm0.8$	$515 \pm 18$	$9100 \pm 55$
Ce(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-88.5\pm0.8$	$505 \pm 18$	$9083\pm55$
Pr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-87.8\pm0.8$	$501 \pm 18$	$9082 \pm 55$
Nd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-88.8\pm0.8$	$507 \pm 18$	$9079 \pm 55$
Sm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-91.4 \pm 0.8$	$522 \pm 18$	$9086 \pm 55$
Eu(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-91.3 \pm 0.8$	$521 \pm 18$	$9001 \pm 55$
Gd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-91.3 \pm 0.8$	$521 \pm 18$	$9082\pm55$
Tb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-88.5\pm0.8$	$505 \pm 18$	$9072 \pm 55$
Dy(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-87.8\pm0.8$	$501 \pm 18$	$9064\pm55$
Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-86.6\pm0.8$	$494\pm18$	$9083\pm55$
Er(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-89.5\pm0.8$	$511 \pm 18$	$9084 \pm 55$
Tm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-91.2\pm0.8$	$521 \pm 18$	$9093\pm55$
Yb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-92.4\pm0.8$	$528 \pm 18$	$9074 \pm 55$
$Lu(VUO_6)_3 \cdot 1H_2O$	$-93.0 \pm 0.8$	531 ± 18	$9065 \pm 55$
$Y(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	$-88.0\pm0.8$	$502 \pm 18$	$9093 \pm 55$


**Рисунок 4.14.** Зависимость  $lgK_{S}$  от ионного радиуса  $A^{k}$  для соединений  $A^{II}(VUO_{6})_{2}$ ·nH<sub>2</sub>O (а) и  $A^{III}(VUO_{6})_{3}$ ·nH<sub>2</sub>O (б)

Из этого рисунка видно, что в ряду соединений d-переходных элементов наблюдается некоторая тенденция уменьшения значений произведений растворимости с увеличением радиуса  $A^{II}$ . Аналогичная зависимость для  $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$  имеет вид типичный для многих соединений редкоземельных элементов с характерным гадолиниевым изломом. В целом расчетные константы  $K_S$  исследованных уранованадатов варьируют в узком интервала значений, что хорошо согласуется с аналогичным строением и близостью размерных параметров межслоевых атомов внутри рассматриваемых рядов соединений.

Вычисленные с использованием значений произведений растворимости стандартные функции Гиббса образования и растворения уранованадатов также представлены в Таблице 4.20. Большие положительные значения  $\Delta_r G^o$  подтверждают низкую растворимость и высокую химическую устойчивость исследуемых соединений.

Таким образом, растворимость уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов в зависимости от кислотности среды изменяется на несколько порядков. Природа межслоевого атома не оказывает существенного влияния на растворимость исследуемых соединений.

Подводя уранованадатов d-переходных ИТОГ исследованию И редкоземельных элементов, можно отметить, что наиболее близкая формульная, рентгенографическая функциональная аналогия соединений в рядах И А<sup>II</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и А<sup>III</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O находит отражение в близости их физикохимических свойств. В целом исследуемые соединения сохраняют свою структуру в равновесии с водными растворами в широком интервале кислотности, который вследствие химической активности катионных форм межслоевых атомов 1 – 2 единицы рН меньше, чем для производных щелочных и на щелочноземельных элементов. В тоже время растворимость уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов в интервале pH, в котором они сохраняют свою индивидуальность, несколько меньше, чем соединений щелочных и щелочноземельных элементов.

В заключение данной главы, посвященной исследованию большого массива уранованадатов, проанализируем общие закономерности химической совместимости урана (VI), ванадия (V) и различных элементов Периодической таблицы в составе кристаллических оксидно-солевых соединений в гетерогенных водно-солевых системах.

Особые свойства ванадия, обусловленные наличием пяти валентных электронов и небольшой величиной электроотрицательности, делают возможным образование уранованадатных слоёв состава  $[VUO_6]_{2\infty}^{\delta-}$ , которые по типу координационных полиэдров структурообразующих элементов и способу их компоновки существенно отличаются от уранофосфатных и ураноарсенатных слоёв, что и обеспечивает их гораздо большую устойчивость. Эти слои могут быть объединены в трехмерную структуру  $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$  посредством элементов  $A^k$  в степени окисления +1, +2 и +3. С точки зрения размерных параметров диапазон допустимых значений ионных радиусов  $A^k$  в области максимальных значений не имеет ограничений, а нижняя граница диапазона

расположена между  $r(Al^{3+}) = 0.535$  Å и  $r(Li^+) = 0.76$  Å. При этом координационные возможности элементов A<sup>k</sup> не имеют существенного значения, поскольку они могут быть реализованы не только за счет образования связей с атомами слоя, но и за счет молекул воды, располагающихся в межслоевом пространстве. Химическая совместимость урана, ванадия и элементов Периодической системы с спектром степеней окисления, широким размерных параметров И координационных возможностей подтверждена получением более тридцати кристаллических фаз уранованадатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов.

Все полученные уранованадаты характеризуются высокой химической устойчивостью, которая находит отражение в широких кислотно-основных интервалах существования и низкой растворимости. Уранованадаты щелочных и щелочноземельных элементов, производные также как аналогичные уранофосфатов и ураноарсенатов, сохраняют свою структуру в более широком большинства интервале кислотности, который соединений ДЛЯ имеет протяженность от рН 0 – 2 до 12 – 14. Интервал устойчивости уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов несколько меньше и соединения вторичного происхождения появляются в донных фазах исследуемых систем уже в слабощелочных средах, а их полная конверсия происходит при pH > 11. Причина некоторого уменьшения кислотно-основных интервалов существования при переходе от уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов к уранованадатам d-переходных и редкоземельных элементов заключается в образованию склонности последних К гидролизу И труднорастворимых гидроксидов. В целом интервалы существования уранованадатов существенно больше, чем уранофосфатов и ураноарсенатов с аналогичным видом межслоевого атома. За пределами интервалов устойчивости уранованадатов их структура разрушается с образованием таких соединений вторичного происхождения как  $V_2O_{5(a_M)}, A^kU_2O_7, A^k(OH)_k.$ 

Растворимость всех исследуемых уранованадатов существенно изменяется в зависимости от кислотности среды. Минимум растворимости, также как и в соединениях фосфора и мышьяка приходится на нейтральные среды. В этих условиях растворимость соединений составляет величину порядка 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-9</sup> моль/л. В кислых и щелочных растворах содержание урана и других структурообразующих элементов возрастает до  $10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л. В целом сохраняется тенденция уменьшения растворимости в ряду соединений  $A^{I}VUO_{6} \cdot nH_{2}O > A^{II}(VUO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O > A^{III}(VUO_{6})_{3} \cdot nH_{2}O$ , характерная для соединений фосфора и мышьяка. При этом растворимость уранованадатов A<sup>k</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O в рядах с одинаковым k изменяется в 10 – 100 раз.

По данным о растворимости рассчитаны произведения растворимости и стандартные термодинамические функции образования 34 уранованадатов, для 32 из которых эти константы вычислены впервые. Все изложенные закономерности подтверждены термодинамическими расчетами и результатами моделирования состояния уранованадатов в водных растворах в широком интервале кислотности.

#### ГЛАВА 5

#### СОСТОЯНИЕ УРАНОСИЛИКАТОВ И УРАНОГЕРМАНАТОВ В НАСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Все исследованные в предыдущих главах оксидно-солевые соединения урана (VI) состава хА<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·уВ<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O включают в свою структуру в качестве В<sup>m</sup> атомы элементов пятой группы Периодической системы. Эти элементы наряду с ураном формируют тип структуры, определяют состав, строение и свойства сложных урансодержащих соединений фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V) и других элементов в степени окисления +5. В развитие исследования кристаллических фаз хА<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·уВ<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O с научной и практической точки зрения большой интерес представляют многочисленные соединения, в состав которых входят элементы четвертой группы Периодической системы. Несмотря на то, что внешний энергетический уровень атомов этих элементов имеет аналогичную электронную конфигурацию в основном состоянии  $s^2p^2$  или  $s^2d^2$  и содержит одинаковое число электронов, координационные возможности и размерные параметры оказывают существенное влияние на кристаллографические характеристики И устойчивость соединений ЭТИХ элементов с ураном (VI). Небольшие по размеру атомы углерода, находясь в sp<sup>2</sup>-гибридизации, способны образовывать устойчивую группировку CO<sub>3</sub>, которая входит в состав разнообразных уранокарбонатов  $UO_2CO_3$ ,  $A^I_4(UO_2(CO_3)_3) \cdot nH_2O_2$ ,  $A^{II}_{2}(UO_{2}(CO_{3})_{3}) \cdot nH_{2}O$  [36, 37, 38, 140, 154, 189, 197, 198, 332, 339, 340, 341]. Большинство из этих соединений хорошо растворяются в водных растворах за счет образования карбонатных комплексов урана (VI). Карбонатные системы положены в основу технологических процессов обогащения и выделения урана из облученного ядерного топлива. Следующие за углеродом в IV группе элементы Si и Ge с характерной для них тетраэдрической координацией также склонны к образованию большой группы химически устойчивых соединений с ураном (VI) и

широким спектром элементов в степенях окисления +1, +2 и +3. В этой связи важным этапом диссертационной работы с целью установления закономерностей химической совместимости элементов в составе устойчивых кристаллических фаз  $xA^kO_{k/2}\cdot yB^mO_{m/2}\cdot zUO_3\cdot nH_2O$  является исследование свойств ураносиликатов и ураногерманатов.

Ураносиликаты, наряду с фосфатами, арсенатами и ванадатами урана (VI), встречаются в природе в виде минералов, среди которых наиболее известны уранофан болтвудит KHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O,  $Ca(HSiUO_6)_2 \cdot 5H_2O_1$ склодовскит  $Mg(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ , яхимовит  $Cu(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ , соддиит  $UO_2(SiO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , гастунит  $(K,Na)_2[(UO_2)_3(Si_2O_5)_4] \cdot 8H_2O$ , хейвит  $Ca[(UO_2)_2(Si_2O_5)_3] \cdot 5H_2O$ , виксит  $(K_{0.62}Na_{0.38})_2[(UO_2)_2:(Si_2O_5)_3]$ ·4H<sub>2</sub>O и другие. Их активное исследование началось ещё в 50-х годах ХХ века после открытия в 1956 году болтвудита [214, 267, 282, 283, 298, 299, 333, 354, 385]. Изначально исследования носили практический характер, направленный на поиск месторождений урана и изучение его свойств как основного минерального сырья ядерной энергетики. Позже появился научный интерес к исследованию свойств наиболее распространенных минералов [10, 76, 77, 78, 139, 241, 256, 281, 301, 302, 315, 316, 352, 359, 367, 368, 372, 384, 401]. B 1960-е годы были начаты работы по получению синтетических аналогов известных минералов и к настоящему времени в лабораторных условиях получены ураносиликаты различных элементов в степенях окисления +1, +2, +3 [58, 112, 150, 183, 184, 190, 207, 240, 360, 402, 403, 412]. Все известные ураносиликаты можно разделить на три группы согласно соотношению числа атомов урана и кремния в формульной единице соединения. Среди них группы уранофана-казолита (1:1), соддиита (2:1) и виксита (1:3) [120, 388, 389]. В литературе также описаны соединения, имеющие более сложное соотношение основных структурообразующих элементов 7:6, 4:11, 4:15 и 1:7 [119, 268]. Ураногерманаты в отличие от ураносиликатов впервые получены в лабораторных условиях и не обнаружены в природе в виде минеральных образований, что, по всей вероятности, связано с небольшим содержанием германия в земной коре и

большой рассеянностью этого элемента. Первые работы по синтезу германиевых аналогов яхимовита Cu(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, соддиита (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и установлению их структуры были опубликованы в 1975 году [313, 314]. Кристаллохимическая систематика ураногерманатов началась лишь в конце XX – начале XXI веков, после того как в Нижегородском университете был синтезирован целый ряд соединений урана и германия со щелочными, щелочноземельными, d- и f- переходными элементами [45, 97, 151, 181, 182, 196].

Активное использование урана в ядерной энергетике привело к накоплению в окружающей среде большого количества радиоактивных отходов и возникновению проблемы их иммобилизации. Это заставило исследователей по-новому взглянуть на минералоподобные соединения урана и активизировало работы по изучению их устойчивости в водных растворах. Ураносиликаты, в связи с большой распространенностью кремния (IV) в земной коре, могут являться наиболее вероятными формами связывания урана в природе и образовываться при попадании радионуклидов техногенного происхождения в окружающую среду. Сведения об их растворимости позволят судить о миграции урана в природных условиях и могут быть использованы для моделирования поведения радионуклидов в различных геохимических барьерах. В связи с этим в конце XX века весьма актуальными стали работы по изучению растворимости минералоподобных ураносиликатов в водных растворах [245, 345, 350, 358]. Эти работы продолжаются и в настоящее время [126, 285, 381, 387, 303]. Здесь же отметим публикации, посвященные термодинамике ураносиликатов, которая позволяет проводить моделирование поведения урана и других радионуклидов в реальных объектах [201, 202, 203, 204, 208, 350, 380, 381]. Анализ литературных данных свидетельствует о малой изученности проблемы состояния ураносиликатов в водных растворах. Все известные публикации посвящены лишь нескольким соединениям, среди которых синтетические аналоги болтвудита [380], натриевого болтвудита [303, 350, 380, 387], уранофана [245, 350, 358, 380] и соддиита [285, 345, 350, 387]. Эти исследования, проводимые с начала 90-х годов XX века, в большинстве своем отличаются грамотной постановкой эксперимента, тщательным анализом образцов до и после взаимодействия с водными растворами. Однако они ограничены узким интервалом кислотности, не носят системного характера и не позволяют составить полного представления о химической устойчивости исследуемых соединений. Данные о состоянии ураносиликатов лития, рубидия, цезия, аммония, магния, стронция, бария, 3d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах и вовсе отсутствуют. В литературе полностью отсутствует какая-либо информация и о поведении ураногерманатов в водных растворах.

В связи с этим в нижеследующей главе диссертации приведены результаты комплексного исследования состояния ураносиликатов и ураногерманатов в гетерогенных водно-солевых системах. различных элементов Порядок данной главе соответствует общей изложения материала В структуре диссертационной работы и начинается с обсуждения особенностей формирования состава и строения большого ряда соединений A<sup>k</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O, без которого невозможно понимание закономерностей изменения свойств в ряду исследуемых соединений.

Что касается возможных продуктов взаимодействия урана (VI) с оловом и свинцом, то их значительные атомные радиусы и соответствующие им высокие возможность координационные числа затрудняют кристаллохимического  $[HSn^{IV}(Pb^{IV})UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$ . структуры типа сочетания c образованием слоя Соответствующие этому слою какие-либо ураностаннаты и ураноплюмбаты в научной литературе не встречаются. Известны лишь соединения состава  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2$ :nH<sub>2</sub>O ( $A^{II}$  – Sn, Pb;  $B^{IV}$  – Si, Ge), в которых олово или свинец в степени окисления +2 в пределах катионной подрешётки выполняют функцию компенсатора заряда слоя как и большинство катионных форм элементов Периодической системы без ограничения их размерных характеристик.

#### 5.1. Особенности формирования и строение ураносиликатов и ураногерманатов

Несмотря на кажущуюся многочисленность публикаций, относящихся к изучению структуры кристаллических ураносиликатов, все они посвящены лишь ограниченному числу соединений и затрагивают, главным образом, болтвудит KHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O [388, 389], уранофан Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O [281, 282, 385, 384, 389, 401], склодовскит Mg(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O [76, 78, 302, 372], купросклодовскит или яхимивит Cu(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O [359, 368], казолит Pb[SiUO<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O [77, 301, 367] и соддиит UO<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [10, 256, 315, 352]. Ураногерманаты практически не расшифрована структура лишь Cu(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O изучены И [314] И (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O [313]. Анализ и систематизация литературных данных свидетельствуют о том, что все указанные выше соединения, имеют слоистую структуру, основу которой составляют пентагональные бипирамиды урана UO<sub>7</sub>, соединенные по общему ребру в бесконечные цепочки, и объединенные тетраэдрами кремния или германия [B<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>OH] в двумерные слои [HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>]<sub>2∞</sub><sup>δ-</sup>. В связывании слоёв в трехмерную структуру принимают участие атомы A<sup>k</sup> и молекулы воды, расположенные в межслоевом пространстве. Это, безусловно, важная информация о строении минералов, однако, ограниченное число исследованных соединений не позволяет получить полного представления о закономерностях структурообразов многочисленных вания ряду ураносиликатов И ураногерманатов А<sup>k</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O. Большой массив соединений урана (VI) с кремнием, германием и другими элементами остался за пределами структурных исследований. С этой точки зрения весьма интересна работа [45], в которой проведено систематическое изучение состава и строения большого числа соединений урана. Авторы этой работы впервые синтезировали и изучили ураногерманаты различных однои двухвалентных элементов, получили большой экспериментальный материал в области кристаллохимии ураносиликатов. В этой связи в данном разделе основное внимание будет сосредоточено на обсуждении внутригрупповых и межгрупповых различий и аналогий в строении ураносиликатов и ураногерманатов, определении роли атомов  $A^k$  и молекул воды в формировании структуры соединений  $A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ , установлении кристаллохимических границ существования кристаллических фаз урана, влиянии размерных параметров и координационных возможностей на их образование и других аспектах, оставшихся за пределами проведенных ранее исследований.

# 5.1.1. Ураносиликаты и ураногерманаты состава A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>I</sup> – Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>; B<sup>IV</sup> – Si, Ge)

Результаты химического анализа ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов представлены в Таблицах 12 – 13 Приложения. Они свидетельствуют о том, что исследуемые соединения лития, натрия, калия, рубидия, цезия, аммония являются формульными аналогами, состав которых определяется химической формулой  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$  nH<sub>2</sub>O ( $A^{I} - Li$ , Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>; В<sup>IV</sup> - Si, Ge). Характерной особенностью ураносиликатов и ураногерманатов шелочных элементов, В отличие ОТ производных щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов, является предельно низкое количество молекулярной воды, практически независящее OT размеров межслоевого атома. По всей вероятности, это является следствием значительной ионной составляющей связи A<sup>I</sup> – О и заметного переноса электронной плотности на атомы кислорода слоя. В результате сферически симметричного силового поля иона щелочного элемента А<sup>+</sup>, не требующего строгой направленности связей, в его координационное окружение могут включаться атомы кислорода полиэдров урана (VI), кремния (V) или германия (V), а молекулярная  $H_2O$  как компенсатор координационной емкости межслоевого атома остается не востребованной [159]. Это подтверждается сохранением кристаллического состояния солей щелочных элементов в процессе их полной дегидратации.

В целом содержание кристаллизационной воды во всех рассматриваемых ураносиликатах и ураногерманатах, также как и в случае исследованных ранее уранофосфатах и ураноарсенатах, несколько уменьшается при переходе от про-



**Рисунок 5.1.** Влияние радиуса межслоевого атома на гидратное число соединений  $A^{I}HSiUO_{6}\cdot nH_{2}O$  (круг) и  $A^{I}HGeUO_{6}\cdot nH_{2}O$  (квадрат)

изводных лития к цезию (Рисунок 5.1), что хорошо согласуется с уменьшением энтальпий гидратации ионов щелочных элементов в том же направлении. Обращает на себя внимание, что в отличие от соединений фосфора и мышьяка, во всех ураносиликатах и ураногерманатах с одинаковым видом межслоевого атома А<sup>I</sup> число кристаллизационной воды различно. Увеличение гидратного числа для ураногерманатов обусловлено способностью ураногерманатных слоев удерживать большее количество молекулярной воды за счет большего отрицательного заряда δ- на атомах кислорода в полиэдрах германия GeO<sub>3</sub>OH. Это происходит вследствие возрастания длины и полярности связи В<sup>IV</sup> – О в структуре слоя с увеличением радиуса атома В<sup>IV</sup>. Одинаковые значения гидратного числа в рядах соединений A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O и их различие в рядах A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O с аналогичным видом межслоевых атомов согласуется с близкими значениями электроотрицательности фосфора ( $\chi_P$  = 2.19) и мышьяка ( $\chi_{As}$  = 2.18) и различными для кремния ( $\chi_{Si}$  = 1.90) и германия ( $\chi_{Ge}$  = 2.01) [253]. В целом значительно меньшее количество кристаллизационной воды в структуре ураносиликатов и ураногерманатов по сравнению с уранофосфатами и ураноарсе-

Соединение	a, Å*	b, Å	c, Å	β, °
LiHSiUO <sub>6</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	6.857(3)	6.996(6)	6.688(8)	104.25(8)
NaHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	13.931(5)	6.943(1)	6.675(3)	103.01(1)
	(6.966×2)			
KHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	7.033(5)	7.053(4)	6.628(5)	105.55(7)
RbHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	7.128(4)	7.102(9)	6.653(2)	104.30(3)
CsHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	7.314(7)	7.084(6)	6.644(2)	104.12(8)
NH <sub>4</sub> HSiUO <sub>6</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	7.012(1)	7.038(6)	6.659(6)	105.60(2)
LiHGeUO <sub>6</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	7.325(4)	7.124(4)	6.783(3)	106.64(5)
NaHGeUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	7.278(4)	7.011(7)	6.851(3)	105.9(1)
KHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7.213(3)	7.129(2)	6.754(4)	106.84(5)
RbHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7.272(2)	7.165(2)	6.763(4)	105.76(4)
CsHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7.506(6)	7.202(4)	6.794(4)	104.6(1)

**Таблица 5.1.** Параметры элементарных ячеек ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов состава А<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O [159]

\* - межслоевой параметр

натами связано с различным составом и строением слоёв  $[B^V UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$  и  $[HB^{IV} UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$ , а также их различной компоновкой в трёхмерной структуре.

Ураносиликаты и ураногерманаты щелочных элементов, также как и аналогичные фосфатные и арсенатные соединения, независимо от гидратного числа являются полными кристаллографическими аналогами. В Таблицах 14 - 15 Приложения представлены рентгенографические характеристики соединений  $A^{1}HB^{1V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  [159]. Максимумы отражения в области малых углов 20 свидетельствуют о том, что все исследуемые соединения имеют аналогичное слоистое строение. Это подтверждается и результатами рентгеноструктурных исследований, проведенных на монокристаллах известных минералов [388, 389]. Параметры элементарных ячеек ураносиликатов и ураногерманатов элементов первой группы Периодической системы имеют близкие значения в моноклинных осях, что видно из Таблицы 5.1 [159].

Функциональное и структурное подобие слоев и аналогичное строение соединений в целом проявляется в наличии близких по положению и относительной интенсивности групповых частот колебаний молекулярной воды, групп  $(B^{IV}OH)^{3+}$ ,  $B^{IV}O_4^{4-}$  и  $UO_2^{2+}$  в ИК спектрах (Таблица 5.2) [159].

**Таблица 5.2.** Отнесение полос поглощения в ИК спектрах ураносиликатов и ураногерманатов состава  $A^{I}HB^{IV}UO_{6} \cdot nH_{2}O(cm^{-1})$  [159]

Соединение	ν(H <sub>2</sub> O)	$\delta(H_2O)$	$\nu_{as}(UO_2)$	$\nu(B^{IV}O_4)$	$\delta(B^{IV}O_4)$	$\nu(B^{IV}O-H)$	$\delta(B^{IV}O-H)$
LiHSiUO <sub>6</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	3535 c 3415 c	1615 cp	826 c	1086 c 980 c 826 c 766 c	600 c 570 cp 513 cp 460 c 426 cp	3185 c	1385 c
NaHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	3511 c	1637 cp	851 c	1151 c 1025 c 851 c 751 c	625 c 505 cp 471 c	3225 c	1373 c
KHSiUO <sub>6</sub> ∙H₂O	3454 c	1625 cp	836 c	1100 c 1060 c 1000 c 910 c 836 c 724 c	640 c 566 cp 484 c	3182 c	1360 c
RbHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	3408 c	1625 cp	841 c	1084 c 974 c 841 c 788 c	548 c 469 cp	3168 c	1373 c
CsHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	3400 cp	1612 cp	834 c	1086 cp 944 c 834 c 748 c	548 c 469 cp	3100 c	1373 c
LiHGeUO <sub>6</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	3424 o.c	1702 о.сл 1638ср	846c	894c 760 cp 749 cp 738 cp 697 o.c	473 пл 464 ср 451 ср	-	1385 c
NaHGeUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	3411 o.c	1636cp	850c	869 c 758c 699 c 618 o.c	520 пл 470 ср 423 ср	-	1385 o.c
KHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3389 o.c	1636 сл	846c	880c 757c 698 o.c 669 cp	474 ср 418 о.сл	3279 пл	1385 cp
RbHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3425 o.c	-	842 c	892 с 776 с 707 с 669 о.сл	525 c 485 c 415cp	3314 пл	1385 c
CsHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3479 o.c	-	851 cp	884 c 759 c 702 c	527 ср 480 ср 422 сл	3279 пл	1385 cp

Наличие интенсивных полос в области 850 – 820 см<sup>-1</sup> указывает на образование ураном в пентагональных бипирамидах UO<sub>7</sub> всех соединений двух аксиально укороченных связей <sup>O==U=O</sup> повышенной кратности.

Расщепление полос валентных и деформационных колебаний тетраэдра  $B^{IV}O_4$  в ИК спектрах ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов является следствием низкой симметрии полиэдров кремния и германия и неодинаковой длины связей  $B^{IV} - O$ , участвующих в формировании уранильных цепочек. Наличие полос в области частот 3300 – 3150 см<sup>-1</sup> и 1390 – 1350 см<sup>-1</sup> свидетельствует о валентных и деформационных колебаниях ОН – группы в тетраэдрах кремния или германия. При этом гидроксогруппа в составе  $B^{IV}O_3OH$  достаточно прочно связана ковалентной связью и играет структурообразующую роль.

Полосы поглощения в области 1650 – 1610 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям воды и свидетельствуют о молекулярной форме ее нахождения в кристаллической структуре соединений. Широкие полосы валентных колебаний воды в области 3540 – 3390 см<sup>-1</sup> позволяют судить о наличии разветвленной сети водородных связей.

Таким образом, выраженное формульное, рентгенографическое и функциональное подобие производных щелочных элементов в группах ураносиликатов и ураногерманатов характерно для весьма широкого интервала ионных радиусов межслоевых атомов от 0.76 Å для Li<sup>+</sup> до 1.67 Å для Cs<sup>+</sup> [379], в котором находятся значения практически всех известных ионных радиусов элементов Периодической системы. Данный факт, с точки зрения размерных факторов, делает возможным получение ураносиликатов и ураногерманатов с любыми большими по размерам катионными формами межслоевых атомов. Небольшое и практически одинаковое количество молекулярной H<sub>2</sub>O в структуре соединений A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O напрямую связано с ненаправленностью ионной связи A<sup>I</sup> – O.

### 5.1.2. Ураносиликаты и ураногерманаты состава $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ( $A^{II} - Mg$ , Ca, Sr, Ba; $B^{IV} - Si$ , Ge)

Ураносиликаты и ураногерманаты магния, кальция, стронция и бария состава А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O аналогичны производным щелочных элементов по рентгенографическим характеристикам и структуре слоев  $[HB^{IV}UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$ , включающих близкие по локальной симметрии полиэдры кремния, германия и урана. Подтверждением этому могут служить рентгенограммы соединений А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, содержащие пики на малых углах 20 и соответствующие пинакоидальные максимумы (Таблицах 16 – 17 Приложения). Структурное, функциональное и химическое подобие ураносиликатов и ураногерманатов щелочных и щелочноземельных элементов также подтверждается близостью значений волновых чисел и относительной интенсивности полос поглощения валентных и деформационных колебаний ортосиликатного или ортогерманатного тетраэдров, гидроксогрупп в составе этих тетраэдров, уранильной группы и молекул воды (Таблица 5.3). Однако соединения А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O в отличие от производных щелочных элементов являются полигидратами и содержат в своем составе от 3 до 7 молекул воды (Таблица 12 – 13 Приложения). При этом гидратное число исследуемых соединений заметно уменьшается при переходе от производных магния к барию. В целом значительно большее количество молекулярной воды в составе А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O по сравнению с производными щелочных элементов связано с большей энергией гидратации A<sup>2+</sup> и со значительно более ковалентным характером связи А<sup>II</sup> – О. Последний фактор определяет строгую направленность связывающих гибридных орбиталей в координационном полиэдре межслоевого атома. В этом случае его координационное окружение не может быть сформировано за счет жестко фиксированных атомов кислорода слоя и реализуется в результате включения в него атомов кислорода молекулярной воды. Подтверждением этому является разрушение кристаллических решеток рассматриваемых соединений в процессе дегидратации, в то время как при полной

Соединение	ν(H <sub>2</sub> O)	δ(H <sub>2</sub> O)	$\nu(UO_2)$	$\nu(B^{IV}O_4)$	$\delta(B^{IV}O_4)$	$\nu(B^{IV}O-H)$	$\delta(B^{IV}O-H)$
Mg(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3487 cp.	1633 c.	860 o.c	1167 о.с 1087 о.с 937 о.с. 933 о.с. 760 сл. 680 ср.	600 пл. 560 о.с. 500 с. 427 с.	3300 cp.	1373 сл
Ca(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3527 пл. 3480 пл. 3427 с. 3393 пл.	1653 пл. 1627 ср.	853 o.c.	1147 cp. 1007 o.c. 940 o.c. 773 cp.	660 сл. 560 с. 520 ср. 500 ср. 480 ср. 440 сл.	3127 cp.	1420 сл.
Mg(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	3506 пл 3436 о.с 3400 пл	1653 c 1644 c 1636 c	850 c.	883 с. 812 сл. 743 с. 709 о.с. 606 сл.	472 cp.	3284 пл	1393 о.сл 1382 сл. 1364 сл. 1166 ср. 1130 пл
Ca(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3440 o.c	1629 с. 1619 с. 1607 пл	848 cp.	882 с. 772 ср. 750 ср. 701 с. 673 сл.	474 сл.	3271пл.	1385 сл. 1364 с. 11710.сл 11240.сл 10040.сл
Sr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3420 o.c	1643 с. 1625 с. 1611 пл	849 cp.	879 с. 780 ср. 738 ср. 700 с. 654 сл.	476 сл.	3255 пл.	1345 сл. 1354 с. 1173 о.сл 1109 о.сл 986 о.сл
Ba(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3413 o.c	1638 с. 1619 с. 1604 пл	849 cp.	874 с. 814 ср. 725 ср. 683 с. 643 сл.	478 сл.	3200пл.	1329 сл. 1243 с. 1176 о.сл 1091 о.сл 961 о.сл

**Таблица 5.3.** Отнесение полос поглощения в ИК спектрах ураносиликатов и ураногерманатов состава  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O(A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba)(cm^{-1})$ 

дегидратации производных щелочных элементов их кристаллические решетки сохраняются.

Вышеизложенное относится к соединениям  $A^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot nH_2O$  ( $A^{II} - Mg$ , Ca) и  $A^{II}(HGeUO_6)_2 \cdot nH_2O$  ( $A^{II} - Mg$ , Ca, Sr, Ba). Все наши попытки получить разными методами ураносиликаты стронция и бария состава  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  оказались безуспешными и приводили к образованию соединений  $A^k[SiUO_6] \cdot H_2O$ , относящихся к минеральной группе казолита. Эта группа представлена единственным минералом Pb[SiUO\_6] · H\_2O аналогичного названия и синтетическим образцом Na<sub>2</sub>[SiUO\_6] · H<sub>2</sub>O. Согласно рентгеноструктурным данным [367] кристаллическая решетка казолита имеет слоистое строение. Принцип компоновки и форма

полиэдров в слое такие же, как и в уранофане, а различие заключается лишь в отсутствии в силикатном тетраэдре атома водорода. Согласно данным рентгенофазового анализа ураносиликаты стронция и бария являются кристаллографическими аналогами Pb[SiUO<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O [159]. Из результатов аналитического индицирования, выполненного с использованием рентгеноструктурных данных для казолита [367] следует, что параметры элементарных ячеек обоих соединений весьма близки (Таблица 5.4). По данным ИК спектроскопии (Таблица 5.5) вода в структуре обоих соединений слабо связана, не деформирована и сохраняет молекулярную индивидуальность, что проявляется в разрешении полос v<sub>аs</sub> и v<sub>s</sub> H<sub>2</sub>O в области 3583 – 3418 см<sup>-1</sup> и близости  $\delta$ (H<sub>2</sub>O) к 1600 см<sup>-1</sup>, что характерно для H<sub>2</sub>O в газовой фазе [213]. В спектрах обоих соединений отсутствуют полосы v(SiO – H) и особенно характеристичные полосы  $\delta$ (SiOH) около 1400 см<sup>-1</sup>, что подтверждает отсутствие атома водорода в силикатном тетраэдре.

**Таблица 5.4.** Параметры элементарных ячеек соединений  $A^{II}[SiUO_6] \cdot H_2O$  ( $A^{II} - Ba, Pb$ )

	Параметры элементарной ячейки							
Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β, град				
Sr[SiUO <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O	6.698(2)	6.956(2)	13.236(2)	105.08(1)				
Ba[SiUO <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O	6.642(7)	7.248(7)	13.57(1)	104.0(1)				
Pb[SiUO <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O	6.699(5)	6.950(5)	13.28(1)	104.1(1)				

**Таблица 5.5.** Отнесение полос в ИК спектрах соединений  $A^{II}[SiUO_6] \cdot H_2O$  ( $A^{II} - Ba, Pb$ )

	Полоса, см <sup>-1</sup>								
Соединение	$v_{as}(H_2O)$	$v_{s}(H_{2}O)$	$\delta(H_2O)$	$v_{as}(UO_2)$	$\nu(SiO_4)$	$\delta$ (SiO <sub>4</sub> )			
Sr[SiUO <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O	3584 c.	3536 c.	1612	919 c.	1104 cp.	776 сл.			
					1042 c.	737 сл.			
					958 сл.	572 cp.			
					843 c				
Ba[SiUO <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O	3510 c.	3418 c.	1618 c.	888 c.	1184 cp.	668 cp.			
					1114 cp.	608 cp.			
					1078 c.	522 cp.			
					791 сл.	_			
Pb[SiUO <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O	3584 c.	3536 c.	1598 c.	902 c.	974 c.	756 cp.			
					865 cp.	569 c.			
					841 сл.	516 cp.			
					799 c.				

Таким образом, ураносиликаты и ураногерманаты щелочноземельных элементов образуют два ряда соединений. Первый наиболее представительный ряд включает ураносиликаты магния и кальция, а также ураногерманаты всех щелочноземельных элементов от магния до бария. Соединения этого ряда являются близкими структурными и функциональными аналогами производных щелочных элементов  $A^{I}HB^{IV}UO_{6} \cdot nH_{2}O$  и распространенных в природе минералов склодовскита и уранофана. Второй ряд соединений малочисленен и включает лишь ураносиликаты стронция и бария, состав и строение которых подобны известному минералу казолиту. В обоих рядах соединений соотношение U(VI) : B(IV) = 1 : 1 и они имеют слоистое строение. Различие заключается лишь в присутствии или отсутствие гидроксония в составе тетраэдров  $B^{IV}O_4$  и ее участии в формировании трёхмерной структуры.

## 5.1.3. Ураносиликаты и ураногерманаты состава $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ( $A^{II} - Mn$ , Co, Ni, Cu, Zn; $B^{IV} - Si$ , Ge)

Близкие значения размерных параметров d-переходных элементов находят свое отражение в наиболее близком формульном, кристаллографическом и функциональном подобии ураносиликатов и ураногерманатов. Все соединения урана (VI) с кремнием (IV) и германием (IV), имеющие в своем составе атомы марганца, кобальта, никеля, меди и цинка формируются в виде гексагидратов (Таблица 12 – 13 Приложения). Они являются фазовыми аналогами и рентгенографические характеристики соединений внутри каждого ряда А<sup>II</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и А<sup>II</sup>(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O близки по положению максимумов отражения и их относительной интенсивности (Таблицах 16 – 17 Приложения). Пики на малых углах свидетельствуют о слоистой структуре соединений, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований известных минералов [76, 78, 359, 368, 401]. Рентгенограммы ураносиликатов проиндицированы нами в триклинной, а ураногерманатов – в моноклинной сингонии.

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	α, β, γ, Å
Mn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	7.401(3)	10.414(9)	7.022(4)	$\alpha = 119.7(1)$ $\beta = 86.6(1)$ $\gamma = 106.0(1)$
Co(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.664(7)	9.628(7)	6.551(8)	$\alpha = 116.5(1)$ $\beta = 86.9(1)$ $\gamma = 105.2(1)$
Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.79(4)	8.93(2)	6.18(2)	$\alpha = 105.4(3)$ $\beta = 89.2(3)$ $\gamma = 103.1(2)$
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.03(3)	8.89(2)	6.66(1)	$\alpha = 109.6(2)$ $\beta = 90.4(4)$ $\gamma = 105.8(3)$
Zn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.92(2)	9.19(2)	6.59(4)	$\alpha = 108.7(2)$ $\beta = 84.2(2)$ $\gamma = 104.6(2)$
Mn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	19.370(7)	7.188(8)	6.915(9)	$\beta = 107.2(2)$
Co(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	18.481(3)	7.204(4)	6.363(5)	$\beta = 108.7(1)$
Ni(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	18.09(1)	6.89(1)	6.45(1)	$\beta = 114.3(2)$
Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	17.677(8)	7.147(2)	6.823(2)	$\beta = 112.9(1)$
Zn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	18.404(6)	7.091(7)	6.472(6)	$\beta = 114.2(1)$

**Таблица 5.6.** Параметры элементарных ячеек ураносиликатов и ураногерманатов ряда А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>II</sup> – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)

Параметры элементарных ячеек соединений А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O представлены в Таблице 5.6.

Несмотря на то, что соединения  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  имеют аналогичное строение слоев, межслоевые атомы в них могут занимать различные кристаллографические позиции. Структурный анализ соединений ряда  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  [281, 389, 401] показал, что исследуемые ураногерманаты и ураносиликаты являются аналогами ураносиликата магния, за исключением производных меди. Для ураносиликата магния характерно включение в координационное окружение металла атомов кислорода кремниевого тетраэдра и возникновение цепочки Si–O–Mg–O–Si [77, 78, 372]. В ураногерманате меди соответствующая цепочка выглядит следующим образом U–O–Cu–O–U [368], что свидетельствует о включении в координационное окружение меди атомов кислорода уранильной группы. Об особой кристаллографической позиции меди в структуре урансодержащих соединений свидетельствует и наименьшее значение параметра **a**, хотя

**Таблица 5.7.** Отнесение полос поглощения в ИК спектрах ураносиликатов и ураногерманатов состава  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O(A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn)(cm^{-1})$ 

Соединение	v(H <sub>2</sub> O)	δ(H <sub>2</sub> O)	v(UO <sub>2</sub> )	$\nu(B^{IV}O_4)$	$\delta(B^{IV}O_4)$	$\nu(B^{IV}O-H)$	$\delta(B^{IV}O-H)$
Mn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3516.4 c 3435.0 c	1643.6 с. 1624.9 с.	855.8 c.	1149.7 cp. 993.4 c. 930.8 c. 758.9 c.	555.7 c. 490.0 cp. 443.2 cp.	3315.9 c.	1402.9 cp
Co(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3525.2 c 3440.4 cp	1651.8 c. 1630.6 cp. 1581.8 c.	860.6 c.	1156.0 с. 992.7 с. 933.9 ср. 892.1 сл. 757.2 сл.	618.1 cp. 568.5 cp. 498.3 cp. 441.7 c.	3315.8 c. 3194.9 c.	1383.1 cp
Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3502.0 c. 3391.4 c.	1651.6 c.	860.6 c.	1163.8 ср. 994.8 с. 935.3 с. 764.5 сл	621.9 сл. 568.1 с. 478.3 сл. 440.0 ср.	3325.9 c.	1384.4 c.
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3541.3 c 3412.8 c	1645.0 c. 1578.1 cp.	865.2 cp	1094.1 с. 1047.2 сл. 977.8 с. 903.2 сл. 831.2 с.	669.2 сл. 619.7 с. 576.6 с. 442.8 с.	3353.6 cp	1382.6 cp.
Zn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3528.3 c. 3317.0 c.	1653.7 с. 1640.6 с.	860.0 c.	1150.8 с. 1056.0 сл. 994.5 с. 934.0 с. 763.3 сл.	566.6 c. 496.2 cp. 441.1 c.	3280.0 сл	1391.1 c. 1357.8 c.
Mn(HGeUO <sub>6</sub> )₂·6H₂O	3398.4 c.	1623.9	908.0 c.	843.4 ср. 805.3 сл. 777.1 сл. 710.3 с	530.9 cp. 476.1 cp. 405.5 c.	3268.9 c.	1418.5 cp
Co(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3531.0 c. 3486.7 c. 3277.4 c	1652.7 c.	885.2 c.	975.8 сл. 857.2 с. 746.3 с.	699.1 c. 619.0 cp. 458.3 c.	3192.6 c.	1378.8 cp.
Ni(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3508.9 с. 3288.0 ср.	1641.1 c	882.3 c.	850.5 c. 816.7 cp. 745.4 c.	695.1 c. 612.3 c. 453.7 c.	3184.9 cp	1378.3 cp
Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3527.1 c 3410.2 c.	1619.9 c.	920.8 c.	853.4 с. 812.9 сл. 723.2 с.	618.7 c. 455.0 c.	3307.7 c.	1380.7 cp.
Zn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3526.2 c. 3486.7 c.	1642.1 c.	880.4 c	973.9 сл. 854.3 с. 813.8 ср. 744.4 сл.	702.0 c. 616.5 cp. 456.2 c.	3252.4 c.	1379.8 cp.

для остальных производных 3d-переходных элементов данное значение возрастает с увеличением радиуса межслоевого атома.

ИК спектры ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов содержат тот же набор полос поглощения, что и производные щелочных и щелочноземельных элементов (Таблица 5.7). Наличие валентных и деформационных колебаний ортосиликатного или ортогерманатного тетраэдра, гидроксо-

группы, уранильной группы и молекул воды подтверждают подобие соединений  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  с рассмотренными ранее  $A^{I}HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ .

Таким образом, ураносиликаты и ураногерманаты d-переходных элементов являются между собой наиболее близкими формульными, структурными и функциональными аналогами. В целом, они имеют структуру идентичную изученным ранее соединениям щелочных и щелочноземельных элементов группы уранофана. Это выражается в аналогичном строении слоев  $[HB^{IV}UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$ , включающих близкие по локальной симметрии полиэдры кремния, германия и урана.

## 5.1.4. Ураносиликаты и ураногерманаты состава $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ ( $A^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B^{IV} - Si, Ge$ )

В процессе синтеза ураносиликатов и ураногерманатов состава  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$  нами было установлено, что могут быть получены лишь производные, для которых  $r(A^{III}) \ge 0.9$  Å [379]. Этому экспериментальному критерию удовлетворяют иттрий, лантан и лантаноиды. Меньшие по размерам атомы Ga, In, Sc в связи с высоким ионным потенциалом образуют весьма прочные гидроксокомплексы и не принимают участие в образовании  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ , уступая место конкурирующей реакции образования силиката или германата уранила  $(UO_2)_2B^{IV}O_4 \cdot 2H_2O$ .

Полученные нами данные химического и рентгенофазового анализа (Таблицы 12 – 13, 18 – 19 Приложения) подтверждают идентичность состава А<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>III</sup> – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) и показывают, что соединения являются кристаллографическими фазовыми аналогами и имеют близкую слоистую структуру с хорошо выраженными максимумами на рентгенограммах в области малых углов [97, 176].

Для оценки функционального состава ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов и состояния в них воды было проведено ИК спектроскопическое исследование (Таблица 5.8). В целом, спектры всех исследуемых со-

**Таблица 5.8.** Отнесение полос в ИК спектрах ураносиликатов и ураногерманатов состава А<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (см<sup>-1</sup>)

Соединение	v(H <sub>2</sub> O)	δ(H <sub>2</sub> O)	ν(UO <sub>2</sub> )	$\nu(B^{IV}O_4)$	$\delta(B^{IV}O_4)$	ν(Β <sup>IV</sup> Ο- Η)	δ(B <sup>IV</sup> O-H)
La(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3592.6 c. 3522.7 c. 3441.6 c. 3291.6 c.	1657.0 c. 1630.3 c. 1603.1 cp. 1529.5 cp	943.4 c	1000.8 c. 852.4 c	668.4 сл. 553.1 с.	3203.4 c	1399.7 cp
Ce(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3502.6 c. 3382.5 c.	1645.5 с. 1633.4 с. 1527.8 сл	933.4 c.	995.1 с. 875.5 пл. 847.6 с.	785.4 сл. 607.9 сл. 549.6 с.	3222.0 c	1387.4 cp.
Pr(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3436.0 c.	1645.5 с. 1633.4 с. 1578.9 ср	929.0 c.	999.9 с. 899.1 ср. 863.5 пл. 849.5 с.	810.4 сл. 612.3 с. 550.1 с.	3217.6 c	1385.3 cp
Nd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3505.5 c	1644.0 c. 1634.9 c. 1533.1 cp	937.7 c.	1002.3 c. 885.2 c. 844.2 c.	783.9 сл. 677.4 сл. 543.8	3253.3 c	1390.2 cp.
Sm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3481.8 c. 3320.3 c.	1652.2 с. 1633.4 с. 1531.7 сл	941.1 c.	1080.4 сл. 1002.8 с. 870.7 с. 841.8 с.	779.6 сл. 667.2 сл. 616.1 сл. 549.6 с.	3225.4 c.	1397.5 cp
Eu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3435.0 c.	1651.2 с. 1635.3 с. 1533.1 сл.	933.4 c.	1082.8 сл. 999.4 с. 878.4 с.	781.5 с. 669.7 сл. 606.0 сл. 550.6 с	3215.0 c	1388.9 cp
Gd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3460.6 c. 3398.0 c.	1647.9 с. 1633.9 с. 1532.2 сл.	938.7 c.	1083.8 сл. 1002.3 с. 852.9 с.	780.5 сл. 610.8 сл. 554.9 с.	3232.6 c.	1394.1 cp.
Tb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3425.0 c	1645.9 с. 1576.0 сл. 1538.4 сл.	937.7 c.	1004.2 c. 879.9 c. 854.3 c.	810.9 сл. 779.1 сл. 610.8 ср. 555.4 с	3207.5 c	1393.4 cp.
Dy(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3441.8 c. 3339.6 c.	1645.9 с. 1581.8 ср. 1538.4 сл.	940.1 c.	1008.1 c. 906.4 c. 880.3 c. 853.8 c.	811.9 сл. 780.1 сл. 614.2 с. 556.8 с.	3219.1 c.	1396.2 cp.
Ho(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3572.5 с. 3314.1 с.	1645.0 c. 1579.4 cp. 1538.0 cp	939.2 c.	1004.2 с. 900.6 сл. 882.8 сл. 847.6 с.	810.0 сл. 780.1 сл. 677.4 ср. 612.3 с. 556.4 с.	3211.0 c.	1391.5 cp.
Er(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3456.3 c.	1645.5 с. 1538.9 сл	940.1 c.	1005.7 с. 877.9 сл. 851.4 с.	807.5 сл. 780.1 сл. 609.4 сл. 558.3 с.	3219.1 c.	1396.7 cp.
Tm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3454.4 c. 3328.5 c.	1645.5 с. 1531.2 сл.	941.1 c	1007.1 c. 879.9 c. 854.3 c.	810.4 сл. 776.7 сл. 603.6 сл. 558.8 с	3223.9 c.	1388.7 cp.
Yb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3452.4 c	1645.5 с. 1538.4 сл.	941.1 c.	1006.2 c. 878.4 c. 850.9 c.	812.4 сл. 778.6 сл. 608.4 сл. 559.7 с.	3209.5 c	1387.9 cp
Lu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3455.8 c.	1645.0 с. 1530.7 сл.	941.1 c	1008.1 с. 880.8 сл. 854.8 с.	808.5 сл. 776.2 сл. 607.9 сл. 557.8 с	3223.0 c.	1394.7 cp

Соединение	v(H <sub>2</sub> O)	δ(H <sub>2</sub> O)	v(UO <sub>2</sub> )	$\nu(B^{IV}O_4)$	$\delta(B^{IV}O_4)$	ν(Β <sup>IV</sup> Ο- Η)	δ(B <sup>IV</sup> O-H)
Y(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3438.5 c	1645.5 с. 1579.4 ср.	937.2 c	1004.7 c. 906.4 c. 874.6 c. 848.5 c.	809.5 сл. 787.8 сл. 612.3 с. 557.3 с.	3213.8 c	1392.7 cp
La(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3540c. 3389c	1617c	908c	846cp. 804cp 706c	529cp 470cp. 406c.	3175пл.	1380сл.
Ce(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3541c. 3392c	1616c	907c	848cp. 804cp. 699c.	523cp. 473cp. 403c.	3180пл	1382сл
Pr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O	3542c. 3418c.	1615c	904c	844cp. 805cp. 703c.	529cp. 469cp. 403c.	3175пл	1381сл
Nd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3539c. 3417c	1614c	909c.	846cp. 804cp. 704c.	530cp. 473cp. 404c.	3180пл	1382сл
Sm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3542c. 3417c.	1616c.	907c.	846cp. 804cp. 705c	531cp. 475cp. 402c.	3185пл.	1382сл
Eu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3545c. 3410c	1614c	906c	845cp. 804cp. 701c	529cp. 474cp. 406c.	3182пл	1380сл
Gd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3542c. 3419c.	1616c	906c	846cp. 805cp. 700c	528cp. 473cp. 405c	3195пл	1381сл
Dy(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3539c. 3416c	1617c	904c	844cp. 805cp. 703c	523cp. 473cp. 403c.	3190пл	1382сл
Ho(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3541c. 3404c.	1616c	906c.	846cp. 805cp. 704c	523cp. 474cp. 403c.	3190пл	1385сл
Er(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3538c. 3409c.	1617c	906c	845cp. 804cp. 703c.	529cp. 475cp. 405c	3179пл.	1384сл.
Y(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3541c. 3384c.	1617c.	907c.	844cp. 805cp. 705c	530cp. 476cp. 405c.	3170пл	1382cp.

единений аналогичны друг другу по числу полос поглощения и относительной интенсивности. Они весьма характеристичны и содержат три группы полос, относящихся к различным функциональным группам и фрагментам структуры. Среди них колебания молекулярной H<sub>2</sub>O, колебания силикатного или германатного тетраэдра и колебания уранильной группы UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Колебания H<sub>2</sub>O в каждом из исследуемых соединений представлены в спектрах полосой  $\delta$ (H<sub>2</sub>O) в интервале значений 1657 – 1603 см<sup>-1</sup> и не разделенной на составляющие v<sub>as</sub> и v<sub>s</sub> обобщенной полосой в интервале 3593 – 3314 см<sup>-1</sup>. Такой характер колебаний присущ воде, сохраняющей молекулярную индивидуальность и является своеобразным индикатором ее участия в образовании H-связей по схеме HO – H <sup>...</sup> OH<sub>2</sub>. Наряду с этим, во всех спектрах присутствуют полосы средней интенсивности в области  $3225 - 3170 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям гидроксидной группы в тетраэдре  $O_3 B^{IV}O - H$ . Колебания уранильной группы  $UO_2^{2+}$  представлены в спектре весьма интенсивными полосами  $v_{as}$  в интервале  $943 - 904 \text{ см}^{-1}$ , характерными для семерной координации U(VI) в его уранкислородном полиздре. Отсутствие в спектре полосы  $v_s(UO_2^{2+})$  указывает на то, что уранильная группа имеет близкую к равноплечной линейную конфигурацию. В этом случае активная полоса  $\delta(UO_2^{2+})$  должна лежать в низкочастотной части спектра за пределами рабочего диапазона спектрометра. Колебания кремниевого и германиевого тетраэдров  $HOB^{IV}O_3$  весьма интенсивны и представлены в спектрах группой полос валентных  $v(HOB^{IV}O_3)$  и деформационных  $\delta(HOB^{IV}O_3)$  колебаний в области  $1008 - 700 \text{ см}^{-1}$  и ниже 680 см<sup>-1</sup>.

Поскольку ураногерманаты редкоземельных элементов были получены впервые в ходе диссертационного исследования, следует отметить, что результаты химического, рентгенофазового и ИК спектроскопического анализа показали формульную, рентгенографическую и функциональную аналогию соединений данного ряда [97]. Вместе с тем, ураногерманаты оказались подобны ураносиликатам состава А<sup>III</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O по совокупности полученных характеристик: одинакова семерная координация U (VI) и четверная координация в полиэдрах Si(IV) и Ge(IV), аналогично межслоевое положение и связывающая роль катионных форм атомов А<sup>III</sup>, а также функция молекулярной H<sub>2</sub>O как компенсатора координационной емкости межслоевых атомов. Необходимо отметить особую роль молекулярной H<sub>2</sub>O в стабилизации структуры ураногерманатов. Для этого на Рисунке 5.2 приведена типичная для всех исследованных нами ураногерманатов термограмма Pr(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O. В соответствии с ней данное соединение содержит два вида молекулярной H<sub>2</sub>O. Первоначально при температуре до 76°C одностадийно удаляются связанные слабыми H-связями 3 молекулы H<sub>2</sub>O на формульную единицу соединения. Набор рентгенографических характеристик при этом не претерпевает каких-либо изменений, и структура ураногерманата сохраняется.



Рисунок 5.2. Термограмма соединения Pr(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O

Последующее удаление 5 молекул Н<sub>2</sub>О, составляющих координационное окружение А<sup>III</sup>, в интервале 229 – 286°С также проходит в одну стадию и приводит к разрушению кристаллической решетки ДО аморфного состояния. Полное обезвоживание в результате конденсации гидроксогрупп в составе GeO<sub>3</sub>OH наблюдается в широком температурном интервале 500 -700°С. Оно завершается разложением ураногерманата и кристаллизацией выше 830°С соединений

 $U_3O_8$  и GeO<sub>2</sub>. В целом ИК спектры соединений  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$  весьма близки спектрам  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  и  $A^{I}B^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$  по положению и интенсивности основных полос поглощения ортосиликатного или ортогерманатного тетраэдра, гидроксогруппы, уранильной группы и молекул воды. Вместе с кристаллографическими данными это указывает на весьма полное структурное и функциональное подобие всех представленных соединений. Наряду с этим, в ИК спектрах  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$  присутствуют полосы поглощения в области 1550 – 1520 и 1420 – 1400 см<sup>-1</sup>, которых нет в спектрах ураносиликатов и ураногерманатов щелочных, щелочноземельных и 3d-переходных элементов. Появление этих полос, по-видимому, обусловлено высоким ионным потенциалом  $A^{III}$  в сравнении с  $A^{II}$  и  $A^{I}$ , величины которого в случае Y, La, Ln недостаточно для координационного взаимодействия молекулярной  $H_2O$  с межслоевыми атомами  $A^{III}$  с образованием устойчивой колебательной системы  $H_2O \cdots A^{III}$ . В такой системе сохраняются все

нормальные колебания молекулярной H<sub>2</sub>O, и дополнительно активируются деформационные колебания вида

$$A^{III} \cdots O^{H}_{H}$$
  $H$   $A^{III} \cdots O^{H}_{H}$ 

1

В целом ураносиликаты и ураногерманаты редкоземельных элементов содержат максимальное в ряду исследуемых соединений количество молекулярной  $H_2O$ , что обусловлено наиболее высокой энергией гидратации  $A^{3+}$  и выраженным ковалентным характером металлкислородных связей в координационном полиэдре межслоевого атома (Рисунок 5.3).



**Рисунок 5.3.** Зависимость гидратного числа соединений  $A^{k}(HSiUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  (a) и  $A^{k}(HGeUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  (б) от энтальпии гидратации [60] щелочных (круг), щелочноземельных (квадрат), d-переходных (треугольник), редкоземельных (ромб) элементов

Таким образом, соединения состава  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$ , принадлежащие минералогической группе уранофана, значительно более многочисленны по сравнению с группой казолита  $A^{k}_{2}(B^{IV}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$ , о чем свидетельствуют весьма широкие кристаллохимические границы этой минеральной группы, позволившие получить весьма представительный ряд их структурных аналогов. Определяющим фактором является отношение эффективного заряда на атоме  $A^{k}$  к его радиусу,

однако, для данной величины существует пороговое значение, выше которого деформация молекулярной воды ведет к образованию гидроксокомплексов, осложняющих образование соединений состава А<sup>k</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>⋅nH<sub>2</sub>O. Сложность в получении аналогичного представительного ряда для группы казолита, вероятнее всего, связана с малым значением константы диссоциации в комплексе HOSiO<sub>3</sub> и HOGeO<sub>3</sub>. Наличие молекулярной воды в структуре соединений зависит от энергии гидратации межслоевого атома. Максимальное количество молекулярной H<sub>2</sub>O в структуре ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов объясняется увеличением энергии гидратации в ряду  $A^+ - A^{2+} - A^{3+}$ . В этом же ряду увеличивается ковалентная составляющая связи A<sup>k</sup> – O, поэтому при переходе от s к f элементам атомы A<sup>k</sup> образуют с молекулярной водой координационные многогранники со строго ориентированными валентными связями. Наличие полиэдров, составленных из межслоевых атомов и молекул воды, в структуре А<sup>k</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>⋅nH<sub>2</sub>O приводит к искажению слоев, смещению их друг относительно друга, изменению расстояния между ними и, как следствие, к понижению симметрии структуры образующихся соединений.

# 5.2. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O ( $A^{I}$ – Li, Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>; $B^{V}$ – Si, Ge) в водных растворах

Химическая устойчивость соединений урана в водных растворах характеризуется способностью сохранять состав, строение и свойства в равновесных гетерогенных системах, а также определяется содержанием урана (VI) и других структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах. В этой связи при исследовании состояния ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов в гетерогенных водно-солевых системах, также как и в случае изученных ранее соединений, устанавливали кислотно-основные границы существования кристаллических веществ, идентифицировали продукты конверсии, выясняли причины возникновения новых компонентов, определяли растворимость, изучали качественный и количественный состав водной среды и донной фазы. Вся эта информация позволила установить общие закономерности изменения свойств в ряду ураносиликатов и ураногерманатов состава  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O и изучить влияние природы атомов  $B^{m}$  и  $A^{I}$  на их химическую устойчивость в водных растворах. Обсуждению результатов этих исследований и посвящены нижеследующие разделы диссертационной работы.

#### 5.2.1. Кинетика растворения и равновесие в системе «А<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор»

При изучении гетерогенных водно-солевых систем важным является контроль их состояния во времени. Поскольку эта часть диссертационной работы посвящена экспериментальному исследованию твердой фазы и насыщенных водных растворов ураносиликатов и ураногерманатов, то необходимым условием получения объективных данных является установление равновесия между твердой фазой и раствором. В качестве критерия равновесного состояния было выбрано постоянство значения pH водного раствора над осадком. Это обусловлено тем, что все ионно-молекулярные взаимодействия в исследуемых системах протекают с участием ионов водорода и величина pH отображает состояние системы в целом, а ее постоянство свидетельствует о неизменности состава водного раствора и твердой фазы. Правомерность использования этого критерия для гетерогенных водносолевых соединений урана обсуждалась нами в разделе 3.2.2. Изменение pH водных растворов в гетерогенных системах « $A^{I}HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O_{(k)}$  – водный раствор» во времени для различных концентраций HClO4 и NaOH представлено на Рисунке 5.4 на примере соответствующих производных натрия.

Время установления равновесия в исследуемых гетерогенных системах зависит от начальной кислотности водного раствора, контактирующего с твердой фазой, и изменяется от нескольких суток до нескольких месяцев. В целом ураносиликаты достигают равновесного состояния несколько дольше аналогичных



**Рисунок 5.4.** Изменение pH водных растворов в системах « $A^{I}HB^{IV}UO_{6}\cdot nH_{2}O_{(\kappa)}$  – водный раствор» во времени: для 10<sup>-1</sup> M HClO<sub>4</sub> (1), 10<sup>-2</sup> M HClO<sub>4</sub> (2), 10<sup>-3</sup> M HClO<sub>4</sub> (3), H<sub>2</sub>O (4), 10<sup>-3</sup> M NaOH (5), 10<sup>-2</sup> M NaOH (6), 10<sup>-1</sup> M NaOH (7)

германиевых производных, что может быть вызвано большей склонностью ионно-молекулярных форм кремния к конденсации и сложностью состава насыщенного раствора. Все дальнейшие исследования гетерогенных систем «A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» проводили по истечении соответствующего времени.

# 5.2.2. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ nH<sub>2</sub>O ( $A^{I} - Li$ , Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, $B^{V} - Si$ , Ge) в водных растворах

Проведенные исследования показали, что поведение ураносиликатов и ураногерманатов элементов в степени окисления +1 в гетерогенных водно-солевых системах подчиняется общим закономерностям [95, 145, 199, 141]. Наиболее существенное влияние на химическую устойчивость соединений ряда A<sup>I</sup>HB<sup>I-</sup> <sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O оказывает кислотность водной среды. Ураносиликаты и ураногерманаты в водных растворах, также как и другие соединения урана, сохраняют свою структуру в ограниченном интервале кислотности. Кислотно-основные интервалы существования исследуемых соединений в равновесии с водными растворами представлены в Таблице 5.9. В этих интервалах pH ураносиликаты и ураногерма-

Соотнионио	Интер	вал рН	Соединение	Интерва	іл рН
Соединение	граница	ширина		граница	ширина
LiHSiUO <sub>6</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	4.2 - 14.0	9.8	LiHGeUO <sub>6</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	5.8 - 10.6	4.8
NaHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	4.0 - 14.0	10.0	NaHGeUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	4.4 - 11.4	7.0
KHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	2.9 - 14.0	11.1	KHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.0 - 13.4	10.4
RbHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	3.5 - 14.0	10.5	RbHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.4 - 13.0	9.6
CsHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	4.4 - 14.0	9.6	CsHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4.4 - 11.8	7.4
NH <sub>4</sub> HSiUO <sub>6</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	3.4 - 10.8	7.4	NH <sub>4</sub> HGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.4 - 10.2	6.8

**Таблица 5.9.** Интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов состава А<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в насыщенных водных растворах



**Рисунок 5.5.** Рентгенограмма донной фазы системы «NaHGeUO<sub>6</sub>·2.5H<sub>2</sub>O<sub>( $\kappa$ )</sub> – водный раствор» в интервале pH от 4.4 до 11.4 (а – наши результаты; б – литературные данные [182])

наты щелочных элементов полностью сохраняют свой состав, строение и физикохимические свойства. Подтверждением этому являются рентгенографические исследования соединений до и после взаимодействия с водной средой. На Рисунке 5.5 в качестве примера представлен типичный вид рентгенограммы донной фазы системы «NaHGeUO<sub>6</sub>·2.5H<sub>2</sub>O<sub>( $\kappa$ )</sub> – водный раствор» в указанном интервале кислотности. Для сравнения на этом же рисунке приведена штрих-рентгенограмма исходного соединения, построенная по известным литературным данным [182].

Из Таблицы 5.9 видно, что кислотно-основные интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов состава  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O в значительной степени варьируют в зависимости от вида структурообразующих элементов  $B^{IV}$  и  $A^{k}$ . В целом исследуемые урансодержащие вещества сохраняют свой состав и строение в гетерогенных водно-солевых системах при рН от 3 – 6 до 11 – 14. Для ураносиликатов эти интервалы на несколько единиц рН больше, чем для соответствующих ураногерманатов. Обращает на себя внимание, что все ураносиликаты элементов первой группы достаточно устойчивости в области сильнощелочных растворов и их структура не разрушается даже в 1 моль/л растворах щелочи. При этом ураногерманаты не столь стойки к воздействию щелочных сред и существуют в растворах лишь при рН менее 10.5 – 13.5. Устойчивость соединений обоих рядов в зависимости от вида межслоевого атома сначала возрастает в ряду Li < Na < K, а затем вновь уменьшается при переходе от производных калия к производным цезия K > Rb > Cs. В целом кислотно-основные интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов соизмеримы или несколько больше, чем исследованных ранее уранофосфатов и ураноарсенатов. Однако эти интервалы для А<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O смещены в область больших значений pH на 1 – 2 единицы по сравнению с A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O. Так, если уранофосфат натрия устойчив при pH 2.6 – 11.8, то структура ураносиликата натрия сохраняется в интервале pH 4.0 - 14.0. Тоже самое можно отметить и для всех соединений ряда ураносиликатов и уранофосфатов с аналогичным элементом A<sup>I</sup>, а также для большинства ураногерманатов и ураноарсенатов.

За пределами рассмотренных интервалов кислотности ураносиликаты и ураногерманаты щелочных элементов конвертируют в соединения иного состава и строения. Природа образующихся соединений также зависит от pH водного раствора, равновесного с донной фазой. Изменение качественного и количественного состава равновесных твердых фаз в гетерогенных системах «A<sup>1</sup>HB<sup>1V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» в зависимости от кислотности среды показано на Рисунке 5.6. Из этого рисунка видно, что в кислых средах при pH < 3 – 6 происходит деструкция исследуемых ураносиликатов и ураногерманатов. Разрушение структуры ураносиликатов в этих условиях сопровождается образованием аморфного соединения, что можно видеть на рентгенограмме, представленной на Рисунке 5.7(а). Нагрева-



Рисунок 5.6. Состояние равновесной гетерогенной системы «А<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O(к) – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); (а) Зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды; (б) Зависимость концентраций U(VI) (□, ■ [350]) и B(V) (Δ, ▲ [350]) в растворе от кислотности среды (закрашенные точки на кривых растворимости относятся к литературным данным).

320



**Рисунок 5.7.** Рентгенограммы донных фаз в системе «NaHB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» (а, б, г – наши результаты; в, д –литературные данные [230, 419])

**Таблица 5.10.** Константы равновесия и стандартные термодинамические функции реакции конверсии  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}\cdot nH_{2}O \ B \ B^{IV}O_{2(T)}(5.1)$ 

Соединение	К	$\Delta_{\rm r} { m G}^{ m o},$ кДж/моль	$\Delta_{ m r} { m H}^{ m o},$ кДж/моль	Соединение	К	$\Delta_{\rm r} { m G}^{ m o},$ кДж/моль	$\Delta_{ m r} { m H}^{ m o},$ кДж/моль
LiHSiUO <sub>6</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	$4.1 \cdot 10^7$	-43.4	-40.1	LiHGeUO <sub>6</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	$6.0 \cdot 10^{10}$	-61.5	
NaHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$5.6 \cdot 10^{6}$	-38.5	-98.0	NaHGeUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$7.2 \cdot 10^8$	-50.5	
KHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$5.5 \cdot 10^3$	-21.3	-73.8	KHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$9.6 \cdot 10^5$	-34.2	-56.2
RbHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$2.7 \cdot 10^5$	-31.0	-63.8	RbHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^7$	-41.0	
CsHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$3.1 \cdot 10^7$	-42.7	-57.7	CsHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$6.8 \cdot 10^8$	-50.4	
NH <sub>4</sub> HSiUO <sub>6</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	$1.8 \cdot 10^5$	-30.0		NH <sub>4</sub> HGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$7.3 \cdot 10^{6}$	-39.2	

ние образовавшейся аморфной фазы при 150°С приводит к кристаллизации SiO<sub>2</sub> (Рисунок 5.7(б, в)). В отличие от кремниевых производных, структура ураногерманатов в кислых средах разрушается с образованием кристаллической фазы. Из Рисунка 5.7(г, д) видно, что в донной фазе в этих условиях находится гексагональная модификация  $\alpha$ -оксида германия GeO<sub>2</sub>. Методом рентгенофлуоресцентного анализа также подтверждено преобладание кремния и германия в донных фазах. В соответствие с полученными результатами процесс конверсии соединений в кислых средах может быть отображен следующим уравнением реакции:

 $A^{I}HB^{IV}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 3H^{+} \leftrightarrow A^{+} + B^{IV}O_{2(\tau)} + UO_{2}^{2+} + (n+2)H_{2}O.$ (5.1)

Возможность образования соединений вторичного происхождения в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах подтверждают и термодинамические расчеты. В Таблице 5.10 представлены константы равновесия, стандартные энтальпии и функции Гиббса реакции конверсии A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в аморфный SiO<sub>2</sub> или кристаллический GeO<sub>2</sub> для всех исследованных соединений. Большие значения констант равновесия и отрицательные  $\Delta_r G^o$  для реакции (5.1) являются показателем самопроизвольного протекания процесса конверсии ураносиликатов и ураногерманатов в соответствующие оксиды. Расчеты также показывают, что реакции конверсии (5.1) всех соединений являются экзотермическими и протекают с выделением энергии.

В отличие от исследованных ранее уранофосфатов и ураноарсенатов, слоистое строение которых сохраняется в сильнокислых средах и в кристаллической матрице происходит лишь обмен ионов A<sup>+</sup> на H<sup>+</sup>, структура ураносиликатных и ураногерманатных слоев [HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>]<sub>20</sub><sup>6-</sup> в кислых растворах разрушается полностью. Причина устойчивости соединений А<sup>I</sup>В<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (В<sup>V</sup> – Р, Аs) и нестабильности А<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O даже в слабокислых средах обусловлена химическими свойствами B(m). Фосфор располагается в пятой группе Периодической системы, является типичным неметаллом и его гидроксид H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> представляет собой кислоту средней силы, хорошо растворимую не только в воде, но и в сильных минеральных кислотах. То же самое, только в несколько меньшей степени свойственно и мышьяку. Кремний и германий являются элементами четвертой группы и образуют весьма слабые кислоты, которые способны переходить в раствор в достаточной степени лишь в щелочных средах. В кислых и нейтральных средах их растворимость в водных растворах ограничена и при большой концентрации они выделяются в твердую фазу в виде оксида. Образование устойчивых и малорастворимых оксидов и является движущей силой процесса конверсии A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в В<sup>IV</sup>О<sub>2</sub> в кислых средах. Это заключение согласуется с результатами моделирования поведения различных компонентов исследуемых гетерогенных систем в вод-Рисунке 5.8 растворах. Ha ных представлены кривые растворимости КНВ<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, В<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> и некоторых других соединений, расчет которых выполнен из предположения их конгруэнтного растворения и сохранения структуры во всем интервале рН. Из этого рисунка видно, что деструкция ураносиликатов и ураногерманатов в кислых средах происходит лишь тогда, когда растворимость В<sup>IV</sup>О<sub>2</sub> ниже, чем исходных соединений.



**Рисунок 5.8.** Расчетные кривые растворимости  $KHB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ ,  $B^{IV}O_2$ ,  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ ,  $K_2U_2O_7$  (расчет проведен без учета конверсии)

В щелочных средах при pH  $\geq 11$  структура ураногерманатов разрушается из-за образования менее растворимых диуранатов  $A_2^{\ I}U_2O_7$  соответствующих щелочных элементов:

$$2A^{I}HB^{IV}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 4OH^{-} \leftrightarrow A_{2}^{I}U_{2}O_{7(\kappa)} + 2H_{2}B^{IV}O_{4}^{-2} + (2n+1)H_{2}O.$$
(5.2)

Полиуранатов иного состава и строения в исследуемых гетерогенных системах не обнаружено. Конверсия ураносиликатов, вследствие их большей устойчивости, происходит лишь в сильнощелочных средах при C(A<sup>I</sup>OH) > 1 моль/л. Наблюдаемые результаты согласуются и с термодинамическими расчетами. Значение  $\Delta_r G^o$  реакции (5.2) для ураносиликата натрия составляет достаточно большую положительную величину 59.3 кДж/моль, а ее константа  $4.0 \cdot 10^{-11}$ . Это обусловливает возможность конверсии лишь в сильнощелочных средах. Расчетная диаграмма состояния гетерогенной системы с участием ураносиликата натрия также подтверждает сохранение его структуры до рН 14 (Рисунок 5.6). Аналогичные значения для ураногерманата натрия не столь велики  $\Delta_r G^o = 3.9$  кДж/моль и K =  $2.1 \cdot 10^{-1}$ , что обеспечивает протекание реакции (5.2) уже при рН 11 – 12 и в более щелочных растворах.

При изучении гетерогенных водно-солевых систем уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов было обнаружено образование гидратированных оксидов урана (VI) в качестве вторичных донных фаз. Наличие урана в структуре исследуемых соединений позволяет предположить образование  $UO_3 \cdot nH_2O$  и в системах ураносиликатов и урангерманатов. В этой связи нами была проведена термодинамическая оценка возможности появления  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  в растворах  $A^{I}HSiUO_6 \cdot nH_2O$  и  $A^{I}HGeUO_6 \cdot nH_2O$ . В Таблице 5.11 представлены значения констант равновесия и стандартных функций Гиббса реакции конверсии соединений  $A^{I}HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$  в гидратированный оксид урана:

 $A^{I}HB^{IV}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + H^{+} + (3.25 - n)H_{2}O \rightarrow A^{+} + UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{(\kappa)} + H_{4}B^{IV}O_{4}.$  (5.3)

Из представленных результатов видно, что значения  $\Delta_r G^o$  реакции конверсии ураносиликатов в UO<sub>3</sub>·2.25H<sub>2</sub>O положительны, что согласуется с отсутствием скупита в равновесных твердых фазах систем «A<sup>1</sup>HSiUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор». Несмотря на небольшие отрицательные значения  $\Delta_r G^o$  для ураногерманатов, образование UO<sub>3</sub>·2.25H<sub>2</sub>O в реальных системах не наблюдается. Это может быть вызвано, как некоторым энергетическим барьером реакции конверсии, так и сложностью процесса конверсии, которая обусловлена структурной перестройкой кристаллической фазы, сопровождающейся изменением координационных полиэдров урана и порядком их связывания.

**Таблица 5.11.** Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакции (5.3)

Соединение	К	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль	Соединение	К	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль
LiHSiUO <sub>6</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	$1.6 \cdot 10^{1}$	4.5	LiHGeUO <sub>6</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^4$	-23.0
NaHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$2.3 \cdot 10^{-2}$	9.4	NaHGeUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^2$	-12.1
KHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$2.2 \cdot 10^{-5}$	26.5	KHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1.8 \cdot 10^{1}$	4.3
RbHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{-3}$	16.8	RbHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$2.7 \cdot 10^{0}$	-2.5
CsHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-1}$	5.1	CsHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^2$	-12.0
NH <sub>4</sub> HSiUO <sub>6</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	$7.4 \cdot 10^{-4}$	17.9	NH <sub>4</sub> HGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{0}$	-0.7

**Таблица 5.12.** Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакции (5.4)

Соединение	К	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\rm o}$ , кДж/моль	$\Delta_r H^o$ , кДж/моль	Соединение	$\Delta_{ m r} { m H}^{ m o}$ , кДж/моль
LiHSiUO <sub>6</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	$1.9 \cdot 10^{-48}$	272.3	485.7	LiHGeUO <sub>6</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	
NaHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	9.6·10 <sup>-45</sup>	251.2	287.7	NaHGeUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	
KHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$2.3 \cdot 10^{-54}$	306.1	347.9	KHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	37.1
RbHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$3.1 \cdot 10^{-51}$	288.3	366.9	RbHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
CsHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$2.0 \cdot 10^{-48}$	272.3	386.0	CsHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
В работах [126, 245] указывается на обнаружение примеси соддиита (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в твердой фазе NaHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O после контакта с водным раствором. В этой связи было проведено моделирование состояния ураносиликатов и ураногерманатов путем расчета констант равновесия и стандартных термодинамических функций следующей потенциальной реакции конверсии:

 $2A^{I}HB^{IV}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2H^{+} \rightarrow A^{+} + (UO_{2})_{2}B^{IV}O_{4} \cdot 2H_{2}O_{(\kappa)} + H_{4}B^{IV}O_{4} + (2n-2)H_{2}O_{5}(5.4)$ Результаты расчета представлены в Таблице 5.12. Они свидетельствуют о невозможности самопроизвольного протекания реакции (5.4) в стандартных условиях. Конверсия ураносиликатов И ураногерманатов слоистого строения А<sup>I</sup>НВ<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в соединения (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>В<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O с каркасным типом структуры требует большого количества энергии. Экспериментальные исследования также подтверждают, что образование соддиита и его германиевого аналога в гетерогенных водно-солевых системах А<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O при температуре 25°C не происходит. При этом проведенные нами тестовые исследования свидетельствую о возможности конверсии ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов в (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> $B^{IV}O_4$ ·2H<sub>2</sub>O в гидротермальных условиях при температуре 150 – 200°C.

Таким образом, в данном разделе диссертационной работы определены кислотно-основные интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов, идентифицированы продукты конверсии, установлены причины разрушения кристаллической структуры соединений A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O под действием водных растворов, дана термодинамическая оценка всех протекающих и возможных процессов конверсии.

# 5.2.3. Растворимость соединений $A^{I}HB^{IV}UO_{6}\cdot nH_{2}O$ ( $A^{I} - Li$ , Na, K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>; $B^{V} - Si$ , Ge) в водных растворах

Концентрации урана (VI) ( $C_U$ ), кремния (IV) и германия (IV) ( $C_B$ ) в насыщенных водных растворах ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов в широком интервале кислотности приведены в Таблицах 5.13 – 5.14. Расчет-

раство-	A <sup>I</sup> n						
ритель	рН, С,моль/л	Li, 1.5	Na, 1	K, 1	Rb, 1	Cs, 1	NH4, 1
1 M	pH	0*	0*	0*	0*	0*	0*
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm U} \cdot 10^3$	$9.47 \pm 0.21$	$14.30 \pm 0.27$	$9.72 \pm 0.20$	$7.53 \pm 0.19$	8.67 ± 0.21	$7.24 \pm 0.23$
	$C_{Si} \cdot 10^3$	$2.31 \pm 0.07$	$2.39\pm0.07$	$3.01 \pm 0.09$	$1.43 \pm 0.04$	$2.31 \pm 0.08$	$2.51 \pm 0.08$
	pН	3.8	2.81	2.53	2.42	2.52	2.61
$1.10^{-1}$ M	$C_U \cdot 10^3$	$7.04 \pm 0.17$	$17.00 \pm 0.34$	$11.80 \pm 0.24$	$9.64 \pm 0.22$	$7.00 \pm 0.18$	$6.92 \pm 0.02$
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} \cdot 10^3$	$2.39 \pm 0.07$	$1.58 \pm 0.06$	$3.74 \pm 0.11$	$2.18 \pm 0.06$	$1.76 \pm 0.06$	$1.70 \pm 0.07$
	pН	4.55	4.39	3.37	3.20	3.70	3.98
$1.10^{-2} M$	$C_U \cdot 10^3$	$2.69\pm0.07$	$3.73\pm0.09$	$3.07\pm0.08$	$4.26 \pm 0.12$	$4.39 \pm 0.13$	$1.35 \pm 0.04$
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} \cdot 10^3$	$2.28 \pm 0.07$	$0.92 \pm 0.04$	$0.76 \pm 0.03$	$3.72 \pm 0.10$	$3.00 \pm 0.09$	$1.03 \pm 0.04$
	pН	6.25	5.82	4.16	4.30	5.65	5.01
$1.10^{-3}$ M	$C_U \cdot 10^4$	$1.89 \pm 0.05$	$2.57 \pm 0.10$	$5.80 \pm 0.23$	$3.92 \pm 0.14$	$1.54 \pm 0.05$	$0.75 \pm 0.04$
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} \cdot 10^4$	$1.12 \pm 0.04$	$2.53 \pm 0.12$	$1.37 \pm 0.05$	$2.99 \pm 0.11$	$2.10 \pm 0.08$	$0.54 \pm 0.02$
	pH	7.20	7.25	5.28	6.60	7.35	7.30
H <sub>2</sub> O	$C_U \cdot 10^5$	$4.81 \pm 0.23$	$1.65 \pm 0.08$	$2.36 \pm 0.12$	$1.00 \pm 0.05$	$3.24 \pm 0.14$	$0.43 \pm 0.03$
	$C_{Si} \cdot 10^5$	$3.60 \pm 0.16$	$2.51 \pm 0.13$	$1.19 \pm 0.07$	$1.62 \pm 0.07$	$4.47 \pm 0.18$	$0.49\pm0.03$
	pН	7.45	9.74	11.11	9.40	9.20	9.47
$1.10^{-3}$ M	$C_U \cdot 10^7$	$234.00 \pm 12.00$	$4.60 \pm 0.30$	$0.14 \pm 0.01$	$2.88 \pm 0.14$	$33.10 \pm 1.46$	$4.55 \pm 0.28$
A <sup>I</sup> OH	$C_{Si} \cdot 10^7$	320.05±15.10	$10.02 \pm 0.60$	$0.2 \pm 0.01$	$2.40 \pm 0.12$	$51.30 \pm 2.41$	$5.19 \pm 0.32$
	pН	9.17	11.04	12.20	11.20	11.84	10.47
$1.10^{-2}$ M	$C_U \cdot 10^7 \cdot$	$57.90 \pm 3.20$	$8.30 \pm 0.50$	$0.60 \pm 0.04$	$0.87\pm0.05$	$14.00\pm0.87$	$10.02 \pm 0.62$
A <sup>I</sup> OH	$C_{Si} \cdot 10^7 \cdot$	$47.71 \pm 2.72$	$17.03 \pm 1.10$	$0.40 \pm 0.03$	$2.10 \pm 0.13$	$12.50 \pm 0.76$	$7.10 \pm 0.50$
	pН	12.04	11.83	12.70	11.94	12.25	10.20
1·10 <sup>-1</sup> M	$C_{\rm U} \cdot 10^{6}$	$2.00 \pm 0.12$	$2.00 \pm 0.12$	$0.13 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.01$	$6.94 \pm 0.35$	$0.30 \pm 0.02$
A <sup>I</sup> OH	$C_{Si} \cdot 10^6$	$2.44 \pm 0.14$	$1.09 \pm 0.05$	$0.15 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$	$6.10 \pm 0.34$	$0.27\pm0.02$
	pH	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	11.19
1 M	$C_U \cdot 10^5$	$14.10\pm0.70$	4.30±0.20	$0.24 \pm 0.01$	$7.50 \pm 0.30$	$7.50 \pm 0.30$	$0.09 \pm 0.01$
A <sup>I</sup> OH	$C_{Si} \cdot 10^5$	$34.80 \pm 1.50$	9.40±0.40	$0.32 \pm 0.02$	$5.80 \pm 0.30$	$10.80 \pm 0.40$	$0.10 \pm 0.01$

Таблица 5.13. Концентрации U(VI) и Si(IV) в насыщенных водных растворах  $A^{I}HSiUO_{6} \cdot nH_{2}O[A^{I} - Li, Na, K, Rb, Cs, NH_{4}]$  (25°C)

\*- рассчитано по концентрации HClO<sub>4</sub> \*\* - рассчитано по концентрации A<sup>1</sup>OH

раство-	$A^{I} n$						
ритель	рН, С,моль/л	Li, 3.5	Na, 2.5	K, 2	Rb, 2	Cs, 2	NH4, 2
1 M	pН	0*	0*	0*	0*	0*	0*
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm U} \cdot 10^2$	5.62±0.13	5.56±0.11	6.03±0.09	4.79±0.10	5.01±0.10	3.63±0.07
	$C_{Ge} \cdot 10^2$	5.13±0.10	$4.02 \pm 0.08$	$4.68 \pm 0.08$	4.68±0.10	4.51±0.09	3.96±0.08
	pН	3.82	3.26	2.11	2.18	2.45	1.78
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^2$	6.03±0.13	6.09±0.11	$2.74 \pm 0.05$	5.22±0.12	4.73±0.11	2.57±0.06
HClO <sub>4</sub>	$C_{Ge} \cdot 10^2$	4.68±0.10	3.53±0.07	$2.66 \pm 0.05$	2.71±0.06	4.11±0.09	2.49±0.06
	pН	7.47	4.58	3.71	3.52	3.89	3.96
$1 \cdot 10^{-2} M$	$C_U \cdot 10^3$	3.28±0.10	19.50±0.47	4.08±0.12	27.50±0.66	42.70±1.02	10.70±0.27
HClO <sub>4</sub>	$C_{Ge} \cdot 10^3$	4.78±0.16	42.70±0.85	4.07±0.13	21.40±0.53	39.60±0.99	17.80±0.46
	pН	7.82	6.56	5.66	5.42	5.88	5.06
$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^3$	1.19±0.04	2.69±0.11	$0.43 \pm 0.02$	1.66±0.06	5.13±0.18	2.00±0.06
HClO <sub>4</sub>	$C_{Ge} \cdot 10^3$	1.20±0.04	1.74±0.07	$0.66 \pm 0.03$	0.98±0.03	4.79±0.17	1.32±0.05
	pН	9.01	8.16	6.99	7.21	7.46	6.65
H <sub>2</sub> O	$C_U \cdot 10^4$	10.20±0.31	3.47±0.17	$0.56 \pm 0.03$	$1.41 \pm 0.07$	7.41±0.28	2.09±0.09
	$C_{Ge} \cdot 10^4$	11.10±0.41	2.88±0.17	$0.85 \pm 0.04$	2.13±0.08	$7.08 \pm 0.28$	5.19±0.22
	pН	9.78	10.20	10.23	10.40	10.58	9.32
$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^5$	96.80±3.10	9.60±0.60	$0.42 \pm 0.02$	0.52±0.03	$8.68 \pm 0.40$	2.14±0.10
A <sup>l</sup> OH	$C_{Ge} \cdot 10^5$	127.00±4.50	12.30±0.80	$0.40 \pm 0.02$	0.91±0.05	5.51±0.27	2.34±0.12
	pН	8.77	11.94	11.87	11.92	11.96	8.74
$1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^4$	11.10±0.30	0.99±0.04	$0.12 \pm 0.07$	0.15±0.01	$0.69 \pm 0.03$	0.15±0.01
A <sup>l</sup> OH	$C_{Ge} \cdot 10^4$	16.40±0.60	7.80±0.30	$0.20{\pm}0.01$	0.25±0.01	2.76±0.13	0.28±0.01
	pН	12.16	12.60	13.09	13.12	13.21	10.74
$1.10^{-1} \text{ M}$	$C_U \cdot 10^5$	6.31±0.30	3.07±0.14	$1.16 \pm 0.07$	2.91±0.16	6.59±0.34	0.20±0.01
A <sup>l</sup> OH	$C_{Ge} \cdot 10^3$	3.63±0.12	3.77±0.11	0.38±0.02	0.47±0.02	6.09±0.26	0.36±0.02
	pH	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	11.32
1 M	$C_{\rm U} \cdot 10^4$	4.90±0.20	2.81±0.11	1.99±0.09	1.99±0.09	2.29±0.10	0.60±0.03
A'OH	$C_{Ge} \cdot 10^3$	8.13±0.21	6.92±0.17	7.18±0.19	9.04±0.23	7.41±0.27	5.86±0.16

Таблица 5.14. Концентрации U(VI) и Ge(IV) в насыщенных водных растворах  $A^{I}HGeUO_{6} \cdot nH_{2}O[A^{I} - Li, Na, K, Rb, Cs, NH_{4}]$  (25°C)

\*- рассчитано по концентрации HClO<sub>4</sub> \*\* - рассчитано по концентрации A<sup>1</sup>OH

ные кривые  $C_U$ ,  $C_B$  и  $C_A$  в гетерогенных водно-солевых системах соединений  $A^I H B^{IV} U O_6 \cdot n H_2 O$  в зависимости от pH представлены на Рисунке 5.6(б).

Результаты химического анализа водных растворов, равновесных с донными фазами, хорошо согласуются с процессами конверсии исследуемых соединений, описанными в предыдущем разделе. Согласно уравнению (5.1) в кислых средах при pH < 3 – 6 структура исследуемых соединений разрушается с образованием соответствующих оксидов B<sup>IV</sup>O<sub>2</sub>. Уран (VI) и A(I) при этом полностью переходят в раствор, их концентрации становятся постоянными и определяются содержанием указанных элементов в исходном образце. Концентрации кремния (IV) и германия (IV) в этих условиях обусловлены растворимостью соответствующих оксидов (Рисунка 5.6(б)). Аналогично, в результате конверсии исследуемых соединений A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O по реакции (5.2) в сильнощелочных средах при pH > 11 в растворах устанавливается постоянная концентрация германия (IV) и щелочного элемента A(I). Содержание урана (VI) в этих условиях определяется растворимостью образующегося в результате конверсии диураната соответствующего щелочного элементаА<sub>2</sub><sup>I</sup>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

В интервале pH, в котором соединения сохраняют свой состав и строение, происходит их конгруэнтное растворение, при этом уран (VI) и элемент B(IV) переходят в раствор в стехиометрическом соотношении, что проиллюстрировано на Рисунке 5.6 и подтверждено экспериментальными данными (Таблицы 5.13 – 5.14). В соответствии с классическими представлениями о процессе растворения растворимость соединений  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  в этих условиях равна концентрациям урана (VI), кремния (IV), германия (IV) и шелочного элемента и для них справедливо следующее соотношение  $S = C_U = C_B = C_A$ . Растворимость всех исследуемых ураносиликатов и ураногерманатов в кислотно-основном интервале, в котором они сохраняют свой состав и строение изменяется на несколько порядков. Величина S достигает минимального значения при pH 9.2 – 9.6, где она принимает значения  $10^{-4} - 10^{-7}$  моль/л в зависимости от вида атомов B(IV) и A(I) (Таблица 5.15). С увеличением и уменьшением кислотности растворимость исследуемых

Coontraction	Растворимость, моль/л		Соолицонио	Растворимость, моль/л		
Соединение	pH 7	рН 9.2 – 9.6	Соединение	pH 7	рН 9.2 – 9.6	
LiHSiUO <sub>6</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	5.2·10 <sup>-5</sup>	$(6.0 - 6.2) \cdot 10^{-6}$	LiHGeUO <sub>6</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	9.1·10 <sup>-3</sup>	$(9.4 - 9.9) \cdot 10^{-4}$	
NaHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$(3.8 - 3.9) \cdot 10^{-6}$	NaHGeUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$(1.4 - 1.5) \cdot 10^{-4}$	
KHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$(3.5 - 3.8) \cdot 10^{-7}$	KHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7.3·10 <sup>-5</sup>	$(9.7 - 10) \cdot 10^{-6}$	
RbHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	8.1·10 <sup>-6</sup>	$(1.3 - 1.4) \cdot 10^{-6}$	RbHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$(2.1 - 2.5) \cdot 10^{-5}$	
CsHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	6.3·10 <sup>-5</sup>	$(7.1 - 7.4) \cdot 10^{-6}$	CsHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$(1.4 - 1.5) \cdot 10^{-4}$	
NH <sub>4</sub> HSiUO <sub>6</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	6.8·10 <sup>-6</sup>	$(1.4 - 1.5) \cdot 10^{-6*}$	NH <sub>4</sub> HGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$(3.0 - 3.2) \cdot 10^{-5*}$	

**Таблица 5.15.** Растворимость ураносиликатов и ураногерманатов состава  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O в водных растворах

\* - относится к рН 8.6 – 9.0

соединений возрастает до  $10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л в слабокислых растворах и до  $10^{-5} - 10^{-3}$  моль/л в сильнощелочных средах. При одинаковых условиях величина растворимости ураносиликатов на 1 – 2 порядка ниже, чем соответствующих ураногерманатов. В зависимости от природы щелочного элемента растворимость в обоих рядах соединений сначала уменьшается в 10 – 100 раз в направлении от производных лития к калию, а затем вновь возрастает в пределах одного или двух порядков при переходе к соединениям цезия (Таблица 5.15).

Для сравнения химической устойчивости соединений  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  и  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  на Рисунке 5.9 представлены расчетные кривые растворимости ураносиликатов, ураногерманатов, уранофосфатов и ураноарсенатов натрия и калия. Эти кривые ограничены интервалами pH, в которых соответствующие соединения полностью сохраняют свою структуру в равновесных водных растворах. Из рисунка видно, что соединения фосфора и мышьяка проявляют большую химическую устойчивость и характеризуются меньшей растворимостью в кислых и нейтральных средах, в то время как ураносиликаты и ураногерманаты более стабильны и менее растворимы в щелочных растворах. Причина такого отличия, как уже было отмечено на стр. 322, заключается в различии химических свойств элементов В<sup>IV</sup> и В<sup>V</sup> и их способностью образовывать различные по силе кислоты.

Экспериментальные данные о растворимости ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов в водных растворах были использованы для расчета констант равновесия реакций растворения и их термодинамических характеристик (Таблицы 5.13 – 5.14). Вычисления проводили в соответствии с принципами, изложенными в главе 2. Расчетные значения констант для реакции (5.5) представлены в Таблице 5.16.

(5.5)

 $A^{I}HB^{IV}UO_{6} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + H^{+} \leftrightarrow A^{+} + UO_{2}{}^{2+} + H_{2}SiO_{4}{}^{2-} + nH_{2}O$ 



**Рисунок 5.9.** Кривые растворимости соединений  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  и  $A^{I}B^{V}UO_{6}\cdot nH_{2}O$  ( $A^{I} = Na, K; B^{IV} - Si, Ge; B^{V} - P, As$ )

**Таблица 5.16.** Константы равновесия реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования соединений A<sup>I</sup>HSiUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O и A<sup>I</sup>HGeUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

соединение	lgK <sub>S</sub>	-Д <sub>г</sub> G <sup>°</sup> , кДж/моль	- $\Delta_{\mathrm{f}}\mathrm{G}^{\mathrm{o}}$ , кДж/моль
LiHSiUO <sub>6</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	$-18.85 \pm 0.30$	26.3 ± 6	$2884 \pm 20$
NaHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$-19.39 \pm 0.30$	$21.4 \pm 6$	$2738\pm20$
KHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$-22.40 \pm 0.30$	$4.2 \pm 6$	$2776 \pm 20$
RbHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$-20.70 \pm 0.30$	$13.9 \pm 6$	$2768 \pm 20$
CsHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$-18.65 \pm 0.30$	$25.6 \pm 6$	$2763 \pm 20$
NH4HSiUO6·H2O	$-20.88 \pm 0.30$	$12.9 \pm 6$	$2564 \pm 20$
LiHGeUO <sub>6</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O	$-12.61 \pm 0.25$	$53.8 \pm 5$	$2989 \pm 20$
NaHGeUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	$-14.53 \pm 0.25$	$42.9 \pm 5$	$2732 \pm 20$
KHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$-17.40 \pm 0.25$	$26.5 \pm 5$	$2650 \pm 20$
RbHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$-16.20 \pm 0.25$	$33.3 \pm 5$	$2645 \pm 20$
CsHGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$-14.55 \pm 0.25$	$42.7 \pm 5$	$2643 \pm 20$
NH <sub>4</sub> HGeUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$-16.52 \pm 0.25$	$31.5 \pm 5$	$2442 \pm 20$



**Рисунок 5.10.** Зависимость –  $lgK_s$  от ионного радиуса для уранофосфатов (ромб) и ураноарсенатов (треугольник) состава  $A^IB^VUO_6 \cdot nH_2O$ 

Из данных таблицы следует, что значения произведений растворимости всех исследуемых ураносиликатов на несколько порядков ниже, соответствующих ураногерманатов, что свидетельствует о большей устойчивости кремниевых производных в водных растворах. Это обусловлено увеличением длины связи В<sup>IV</sup> – О в структуре слоя и уменьшением энергии кристаллической решетки при переходе от соединений кремния к соединениям германия. На Рисунке 5.10 представлены зависимости lgK<sub>s</sub> ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов от ионного радиуса межслоевого атома. Из этого рисунка видно, что для производных щелочных элементов обе зависимости имеют вид кривых, проходящих через минимум. Величины K<sub>s</sub>, как ураносиликатов, так и ураногерманатов, сначала уменьшаются в ряду Li > Na > K, а затем вновь возрастают при переходе  $K < NH_4 < Rb < Cs$ . Первоначально уменьшение  $K_s$  в зависимости от радиуса  $A^1$ , вероятно, обусловлено уменьшением числа молекул воды, приходящихся на элементарную ячейку, что приводит к уменьшению расстояния между слоями и, соответственно, образованию более устойчивых соединений. Далее, при переходе от производных К к производным Rb, число молекулярной воды сохраняется постоянным, но увеличение радиуса межслоевого атома приводит к увеличению растворимости соединений в данном ряду.

Таким образом, установлены концентрации урана, кремния и германия в гетерогенных водно-солевых системах соединений  $A^{I}B^{V}UO_{6}$ ·nH<sub>2</sub>O, определена растворимость ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов в водных растворах в широком интервале кислотности, рассчитаны значения констант равновесия реакций растворения двенадцати труднорастворимых соединений, для десяти из которых значения K<sub>s</sub> определены впервые.

## 5.2.4. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов соединений $A^{I}HB^{IV}UO_{6}\cdot nH_{2}O(A^{I}-Li, Na, K, Rb, Cs, NH_{4}, B^{V}-Si, Ge)$

Кислотность водного раствора оказывает влияние не только на состав и структуру донной фазы, но и на ионно-молекулярные формы существования урана (VI), кремния (V) и германия (V) в жидкой фазе [95]. Диаграммы состояния насыщенных водных растворов NaHB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O и KHB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в зависимости от рН представлены на Рисунке 5.11. Из рисунка видно, что состав насыщенных водных растворов как ураносиликатов, так и ураногерманатов весьма сложен и в значительной степени определяется кислотностью среды, а также природой исследуемого соединения. Водные растворы содержат ионно-молекулярные формы урана (VI), кремния (V) и германия (V) различного состава, включая комплексы урана (VI) с B(IV), продукты диссоциации  $H_4B^{IV}O_4^0$ , гидролиза  $UO_2^{2+}$  и их конденсированные формы. Диаграммы состояния структурообразующих элементов соединений А<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>nH<sub>2</sub>O в насыщенных водных растворах позволяют лучше понять и объяснить причины изменений, происходящих в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах при различной кислотности среды. В кислой среде в растворе преобладают наиболее протонированные формы слабой кремневой и германиевой кислоты. Уран (VI) и щелочной элемент при этом существуют в виде заряженных форм UO2<sup>2+</sup> и А<sup>+</sup>. Плохая растворимость H<sub>4</sub>B<sup>IV</sup>O<sub>4</sub><sup>0</sup> в данных условиях, наряду с высокой гидрофильной способностью катионных форм  $UO_2^{2^+}$  и А<sup>+</sup> являются причиной разрушения структуры ураносиликатов и ураногерманатов и образования соответствующих оксидов. В слабокислой, нейтральной и слабо-



**Рисунок 5.11.** Диаграммы состояния U(VI) (а) и B(IV) (б) в насыщенных водных растворах соединений  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}nH_{2}O$ 

щелочной средах, где соединения  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}nH_{2}O$  сохраняют свою индивидуальность, происходит уменьшение заряда существующих в растворе форм структурообразующих элементов и при этом наблюдается минимум растворимости. При переходе в щелочную область увеличивается число гидроксидных групп, входящих в ионно-молекулярные формы элементов, и преобладающими становятся анионные формы с максимально возможным зарядом, такие как  $UO_2(OH)_4^{2-}$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$ , GeO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, что вновь вызывает увеличение растворимости.

Обращает на себя внимание полное отсутствие в насыщенных водных растворах ураносиликатов и ураногерманатов полимерных форм кремния (IV) и германия (IV), несмотря на то, что в литературе известно о существовании таких форм и возможность их образования была учтена при моделировании гетерогенных систем. Это хорошо согласуется и с результатами наших исследований, которые свидетельствуют об истинности водных растворов, находящихся в равновесии с донными фазами во всем исследованном интервале pH, что показано методами нефелометрии и турбидиметрии. Такая стабильность мономерных форм кремния и германия в растворе может быть обусловлена низкой растворимостью соединений  $A^{I}HB^{IV}UO_{6}nH_{2}O$ . Образованию и устойчивости мономерных форм также способствует структура ураносиликатов и ураногерманатов, кремний и германий в которую входят в виде изолированных тетраэдров.

Существование  $H_4B^{IV}O_4^0$  в широком интервале кислотности до pH 9 – 10, является, по всей вероятности, причиной сильного подщелачивания растворов в процессе растворения ураносиликатов и ураногерманатов и достижения равновесия в системе. Кремний (IV) и германий (IV), входящие в структуру соединений в виде тетраэдров  $HB^{IV}O_4$ , при переходе в раствор связывают значительное количество ионов  $H^+$ , необходимых для образования доминирующей формы  $H_4B^{IV}O_4^0$ , что и приводит к смещению pH в область больших значений.

Таким образом, ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов хорошо согласуется со всеми процессами, происходящими в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах. Изменение состава водного раствора обусловливает разрушение структуры кристаллических соединений и изменение растворимости в зависимости от кислотности среды.

Подводя итог исследованию состояния ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов в водных растворах, можно считать, что соединения A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub> nH<sub>2</sub>O химически устойчивы, их состав и структура сохраняется в водных растворах в широком интервале кислотности от pH 3 – 6 до pH 11 – 14. За

пределами этого интервала ураносиликаты и ураногерманаты разрушаются с образованием таких соединений, как SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, A<sub>2</sub><sup>I</sup>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Растворимость кристаллических ураносиликатов и ураногенманатов A<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub> nH<sub>2</sub>O изменяется на несколько порядков от  $10^{-7} - 10^{-5}$  моль/л в слабощелочных растворах до  $10^{-3}$  моль/л в кислых и сильнощелочных средах. В целом, ураносиликаты характеризуются большей химической устойчивость по сравнению с ураногерманатами, что проявляется в больших интервалах существования и меньшей растворимости. В обоих рядах соединений наиболее устойчивыми являются производные калия: Li  $\rightarrow$  Na  $\rightarrow$  K  $\leftarrow$  NH<sub>4</sub>  $\leftarrow$  Rb  $\leftarrow$  Cs.

## 5.3. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ( $A^{II} - Mg$ , Ca, Sr, Ba, Pb; $B^V - Si$ , Ge) в водных растворах

В данном разделе рассмотрены результаты исследования состояния ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов в водных растворах. Как было показано ранее в разделе 5.1.2, уран (VI) с кремнием (IV), германием (IV) и щелочноземельными элементами образует два ряда соединений. Ураносиликаты магния и кальция идентичны природным минералам склодовскиту и уранофану и их состав соответствует формуле  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ . Большие по размеру атомы бария и стронция образуют ураносиликаты иного состава  $A^{II}B^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$  ( $B^{IV} - Si$ ) и являются аналогами казолита или природного ураносиликата свинца. Ураногерманаты щелочноземельных элементов имеют состав  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ , который не изменяется от вида межслоевого атома. Соединения  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  и  $A^{II}B^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$  независимо от состава обладают слоистым строением и отличаются лишь наличием или отсутствием протона в координационном полиэдре атома  $B^{IV}$ . Это обусловливает одинаковый характер влияния различных факторов на их поведение в водных растворах и позволяет рассматривать указанные соединения в данном разделе совместно.

# 5.3.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O \ u \ A^{II}B^{IV}UO_6 \cdot nH_2O \ (A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba, Pb; B^V - Si, Ge) в водных растворах$

Также как и в случае всех изученных ранее соединений урана наиболее существенное влияние на состояние ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов в водных растворах оказывает кислотность среды [141]. Исследуемые соединения магния, кальция, стронция, бария и свинца независимо от состава устойчивы в водных растворах в широком интервале кислотности (Рисунок 5.12). В целом кислотно-основные интервалы их существования имеют протяженность от pH 3 - 4 до 12 - 14 и соизмеримы с таковыми для производных щелочных элементов. При этом как для ураногерманатов, так и для ураносиликатов наблюдается увеличение интервалов существования в ряду от магния к барию. Аналогичная тенденция возрастания химической устойчивости с увеличением радиуса межслоевого атома характерна и для соответствующих уранофосфатных, ураноарсенатных и уранованадатных соединений щелочноземельных элементов.

Исследуемые ураносиликаты и ураногерманаты неустойчивы в кислых и сильнощелочных растворах. Их структура в этих условиях разрушается с образованием соединений вторичного происхождения, природа которых аналогична продуктам конверсии производных щелочных элементов. В кислых средах в исследуемых гетерогенных системах протекают реакции (5.6 – 5.7) и в донной фазе образуется аморфный оксид кремния или кристаллический оксид германия.

$$A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + 6H^+ \rightarrow A^{2+} + 2B^{IV}O_{2(\tau)} + 2UO_2^{2+} + (n+4)H_2O;$$
(5.6)

$$A^{II}B^{IV}UO_{6} H_{2}O_{(\kappa)} + 4H^{+} \rightarrow A^{2+} + B^{IV}O_{2(\kappa)} + UO_{2}^{2+} + 3H_{2}O.$$
(5.7)

Термодинамические расчеты подтверждают, что обе реакции в стандартных условиях протекают самопроизвольно и не требуют каких-либо дополнительных затрат энергии (Таблица 5.17).



Рисунок 5.12. Состояние равновесной гетерогенной системы «А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(к) – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); (а) Зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды; (б) Зависимость концентраций U(VI) (□, ■ [350]) и B(V) (Δ, ▲ [350]) в растворе от кислотности среды (закрашенные точки на кривых растворимости относятся к литературным данным).

337

**Таблица 5.17.** Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакции конверсии ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов в  $B^{IV}O_{2(T)}$  (5.6 – 5.7)

Соединение	К	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\rm o},$ кДж/моль	$\Delta_{ m r} { m H}^{ m o},$ кДж/моль	Соединение	К	$\Delta_r G^o$ , кДж/моль
Mg(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$5.2 \cdot 10^{17}$	-101.1	-228.7	Mg(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	$1.0 \cdot 10^{17}$	-97.1
Ca(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$8.8 \cdot 10^{14}$	-85.3	-178.9	Ca(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$4.4 \cdot 10^{14}$	-83.6
SrSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$5.2 \cdot 10^{12}$	-72.6		Sr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$4.8 \cdot 10^8$	-49.5
BaSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$1.2 \cdot 10^{11}$	-63.2		Ba(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$4.8 \cdot 10^7$	-43.8
PbSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$2.9 \cdot 10^{9}$	-54.0		Pb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$9.0.10^{9}$	-56.8

В сильнощелочных растворах при pH > 13 в донной фазе в гетерогенных водно-солевых системах ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов образуются труднорастворимые диуранаты. В зависимости от состава исследуемых соединений в этих условиях протекают следующие реакции:

$$A^{II}(HB^{IV}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2Na^{+} + 6OH^{-} \rightarrow \\ \rightarrow Na_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + A^{II}(OH)_{2(\kappa)} + 2H_{2}B^{IV}O_{4}^{2-} + (n+1)H_{2}O;$$
(5.8)  

$$A^{II} - Mg, B^{IV} - Si, Ge; 
A^{II}(HB^{IV}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O_{(\kappa)} + 2Na^{+} + 4OH^{-} \rightarrow \\ \rightarrow Na_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + A^{2+} + 2H_{2}B^{IV}O_{4}^{2-} + (n+1)H_{2}O;$$
(5.9)  

$$A^{II} - Ca, B^{IV} - Si, Ge;$$
(5.9)

$$\rightarrow A^{II}U_{2}O_{7(\kappa)} + 2H_{2}B^{IV}O_{4}^{2} + (n+1)H_{2}O;$$
(5.10)

 $A^{II}$  – Sr, Ba, Pb,  $B^{IV}$  – Ge.

Исследования показали, что в результате конверсии ураносиликатов и ураногреманатов магния и кальция в щелочной среде кристаллизуется диуранат натрия, в то время как производные стронция и бария разрушаются с образованием диуранатов щелочноземельных элементов. Аналогичные продукты конверсии также были обнаружены и в соответствующих уранофосфатных и ураноарсенатных системах. Различный качественный состав донных фаз соединений щелочноземельных элементов является следствием различия кристаллографических параметров и химических свойств магния, кальция, стронция и бария. Соединения щелочноземельных элементов с большим радиусом проявляют значительную аналогию с производными щелочных элементов и в растворах при pH > 12 образуют устойчивые диуранаты. Магний и кальций по свойствам более близки d-переходным элементам и в сильнощелочных растворах не образуют диуранатов, а в донных фазах существуют в виде соответствующих гидроксидов. Подтверждением этому может служить отсутствие в научной литературе каких-либо сведений о существовании диуранатов магния, кальция и d-переходных элементов. В целом в щелочных средах ураносиликаты щелочноземельных элементов характеризуются большей химической устойчивостью по сравнению с ураногерманатами. Это проявляется в смещении верхней границы интервала существования ураносиликатов в область больших значений pH. Отметим, что ураносиликаты стронция, бария и свинца состава  $A^{II}B^{IV}UO_6 H_2O$  устойчивы даже в 1 моль/л растворе щелочи.

Установленные кислотно-основные интервалы существования соединений урана не являются фиксированными и могут изменяться в зависимости от различных параметров гетерогенной системы. На химическую устойчивость исследуемых кристаллических веществ в водных растворах и кислотно-основные интервалы их существования может оказывать воздействие присутствие различных ионов, способных образовывать устойчивые комплексы с ураном или другими структурообразующими элементами, а также ионная сила раствора и даже такие параметры системы, как масса соединения и объем водной фазы. В данном разделе на примере ураносиликата кальция проведено моделирование состояния соединений урана в водных растворах и установлено влияние всех перечисленных выше факторов на состав, строение и свойства компонентов гетерогенной системы. Ураносиликат кальция для этих целей был выбран не случайно, поскольку он является синтетическим аналогом наиболее распространенного в природных условиях силикатного минерала урана. Уранофан Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O преобладает в зоне окисления месторождений Стрельцовского рудного поля, которые содержат около 90 % балансовых запасов урана России [69]. Этот факт делает привлекательным его исследование с практической точки зрения и обусловливает выбор

ураносиликата кальция в качестве объекта для более подробного изучения в водных растворах.

Наиболее значимым фактором, оказывающим воздействие на кислотноосновные интервалы существования соединений урана, является анионный состав водного раствора. Среди распространенных в природных условиях и технологических средах анионов, таких как  $CO_3^{2-}$ , F<sup>-</sup>,  $SO_4^{2-}$ , Cl<sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, наибольшее влияние на химическую устойчивость ураносиликатов и других соединений урана оказывают карбонаты. На Рисунке 5.13 представлены зависимости массовой доли компонентов донной фазы в системе «Са(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» от кислотности среды в отсутствие и в присутствии карбонат-ионов. Исследования показывают, что карбонаты существенно уменьшают устойчивость ураносиликата кальция и приводят к значительному уменьшению интервала его существования в водных растворах. Из Рисунка 5.13 видно, что при  $C(CO_3^{2-}) = 0.1$  моль/л верхняя граница устойчивости соединения Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O смещается на пять единиц рН от 13.5 до 8.5. Причина такого существенного изменения заключатся в возрастании растворимости ураносиликата кальция за счет образования устойчивых карбонатных комплексов урана (VI) и одновременном уменьшении растворимости CaCO<sub>3</sub> под воздействием избыточного содержания одноименных ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Присутствие фторидов также изменяет кислотно-основные интервалы существования соединений урана, однако, это влияние не столь заметно, как в случае карбонатов. Из Рисунка 5.14 видно, что добавление фторидов в исследуемую систему в концентрации C(F) = 0.1 моль/л смещает нижнюю границу устойчивости Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O с pH 4 до 6.

На устойчивость соединений урана еще в меньшей степени влияет присутствие сульфатов. Образование сульфатных комплексов никоим образом не изменяет кислотно-основные интервалы существования соединений урана. Единственным результатом взаимодействия сульфатов с компонентами исследуемой гетерогенной системы является образование в кислой среде, наряду с оксидом кремния (IV), труднорастворимого CaSO<sub>4</sub> (Рисунок 5.15).



**Рисунок 5.13.** Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды в гетерогенной системе «Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» в отсутствие (а) и в присутствии карбонатов C(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 1·10<sup>-1</sup> моль/л



**Рисунок 5.14.** Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды в гетерогенной системе «Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» в присутствии фторидов C(F<sup>-</sup>) = 1·10<sup>-1</sup> моль/л



**Рисунок 5.15.** Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды в гетерогенной системе «Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» в присутствии сульфатов C(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 1·10<sup>-1</sup> моль/л



**Рисунок 5.16.** Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды в гетерогенной системе «Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O(к) – водный раствор» в присутствии фосфатов

Хлориды и нитраты, образующие менее устойчивые комплексы с ураном и другими структурообразующими элементами, оказывают еще менее заметное воздействие на устойчивость исследуемых соединений урана. Их присутствие слабо влияет на стабильность структуры кристаллических соединений урана в водных растворах и кислотно-основные интервалы существования соединений остаются практически неизменными.

С точки зрения геохимии весьма интересно влияние фосфатов на химическую устойчивость силикатных соединений урана, поскольку многие ураносиликаты и уранофосфаты являются минералами и могут существовать в природных условиях. Результаты моделирования свидетельствуют, что при одинаковом содержании фосфатов и силикатов состав донной фазы в значительной степени определяться кислотностью среды. Из Рисунка 5.16 видно, что труднорастворимые соединения урана и фосфора более стабильны в кислых средах, в то время, как ураносиликаты устойчивы в щелочных растворах, и Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O в присутствии фосфатов будет конвертировать в Ca(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O при pH < 8 - 9.

Таким образом, реакции комплексообразования урана и других структурообразующих элементов способны оказывать существенное влияние на кислотноосновные интервалы существования исследуемых соединений в водных растворах. В целом степень их влияния зависит от устойчивости образующихся комплексов и концентрации лигандов.

Присутствие инертных электролитов увеличивает ионную силу насыщенных водных растворов и тоже влияет на кислотно-основные интервалы существования исследуемых соединений урана. Смещение нижней и верхней границы этого интервала для Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O при увеличении ионной силы раствора от  $10^{-4}$ до  $10^{-1}$  показано на Рисунке 5.17. Химические равновесия в гетерогенной системе, осложненные электростатическими взаимодействиями, при увеличении ионной силы смещаются в сторону продуктов конверсии. Область существования исследуемых соединений при этом уменьшается. Однако воздействие ионной силы на химическую устойчивость кристаллических веществ не столь заметно как воздействие других факторов. Изменение ионной силы раствора в 1000 раз приводит к уменьшению интервалов существования соединений не более чем на 0.5 единицы pH.

Кислотно-основные интервалы существования различных соединений урана могут варьировать также при изменении интенсивных свойств гетерогенной системы, таких как масса кристаллического вещества и объем насыщенного раствора. Из Рисунка 5.18 видно, что увеличение соотношения V/m способствует более глубокому протеканию процессов конверсии и уменьшению кислотно-основных интервалов существования исследуемых соединений урана. Так, для одинаковой навески Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, равной 0.3 г, при увеличении объема насыщенного раствора в 16 раз от 25 до 400 мл кислотно-основная область существования со-



**Рисунок 5.17.** Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды в гетерогенной системе «Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O(к) – водный раствор» при различной ионной силе (I = 1·10<sup>-4</sup> (a), I = 1·10<sup>-2</sup> (б), I = 1·10<sup>-1</sup> (в)) [m<sup>0</sup>(Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) = 0.3 г, V = 0.1 л]

единения уменьшается на одну единицу pH. Исследования показывают, что дальнейшее увеличение объема раствора в данной системе приведет не только к смещению интервала существования, но и к полному растворению исследуемого соединения.

344



**Рисунок 5.18.** Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды в гетерогенной системе «Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O(к) – водный раствор» при различном объеме раствора [m<sup>0</sup>(Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) = 0.3 г, V = 0.025 л (a), V = 0.1 л (б), V = 0.4 л (в)]

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют, что наиболее существенное влияние на устойчивость ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов оказывает кислотность водного раствора. Значение pH определяет область существования исследуемых соединений в водных растворах и продукты их конверсии. Наряду с кислотностью среды существенные изменения в качественный и количественный состав исследуемых гетерогенных водно-солевых систем может вносить присутствие различных ионов, образующих комплексы с ураном и другими структурообразующими элементами. Ионная сила раствора и интенсивные параметры гетерогенной системы влияют на устойчивость соединений урана в гораздо меньшей степени, чем все остальные факторы.

# 5.3.2. Растворимость соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ и $A^{II}B^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ ( $A^{II} - Mg$ , Ca, Sr, Ba, Pb; $B^V - Si$ , Ge) в водных растворах

Растворимость ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов зависит от различных свойств водной фазы, среди которых кислотность среды, концентрации химически активных анионов, ионная сила раствора и многие другие. Исследования показали, что из всех перечисленных факторов наибольшее влияние на величину растворимости исследуемых соединений урана оказывает кислотность водной среды. Величина рН определяет концентрации урана (VI), кремния (IV), германия (IV) и щелочноземельного элемента и влияет на их соотношение в насыщенном водном растворе. Из Рисунка 5.12 (б) видно, что в интервале pH, в котором исследуемые соединения A<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O сохраняют свою индивидуальность, концентрационные зависимости С<sub>U</sub> и С<sub>B</sub> совпадают. Аналогичная кривая для щелочноземельного элемента СА смещена в область меньших концентраций на величину lg2. Для соединений A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O все три концентрационные зависимости полностью идентичны. Такой характер кривых хорошо согласуется с стехиометрией ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов. За пределами интервалов существования исследуемых соединений симбатный ход концентрационных кривых нарушается вследствие образования труднорастворимых соединений вторичного происхождения. При этом соотношение концентраций структурообразующих элементов в водном растворе изменяется таким же образом, как и в водных растворах ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов. Изложенные закономерности

Раство- ритель	А <sup>II</sup> ,В <sup>IV</sup> , n pH, C, моль/л	Mg, Si, 6	Ca, Si, 5	Sr, Si, 1	Ba, Si, 1	Pb, Si, 1	Mg, Ge, 7	Ca, Ge, 5	Sr, Ge, 3	Ba, Ge, 3
	pH*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
1 M	$C_U \cdot 10^3$	6.64±0.16	6.79±0.16	6.37±0.15	5.52±0.14	5.32±0.15	60.7±0.9	64.6±1	60.3±1	57.5±0.8
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	1.70±0.05	1.67±0.05	1.89±0.05	1.81±0.06	2.01±0.05	44.3±0.7	42.7±0.7	41.3±0.7	42.1±0.8
	$C_A \cdot 10^3$	_	-	6.30±0.16	5.64±0.14	-	-	-	26.9±0.5	24.7±0.5
	pН	1.78	1.72	2.26	2.29	2.33	2.31	1.81	1.83	2.04
$1.10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^3$	6.50±0.16	6.97±0.15	6.35±0.16	5.63±0.14	5.23±0.12	61.8±0.9	62.4±0.9	62.2±0.9	55.0±0.8
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	1.93±0.06	1.88±0.05	1.92±0.06	1.91±0.06	1.54±0.05	43.2±0.6	40.4±0.7	43.3±0.8	40.7±0.7
	$C_A \cdot 10^3$	_	-	6.24±0.16	5.61±0.14	-	_	-	27.9±0.6	31.3±0.6
	pН	4.55	4.00	4.50	4.15	3.90	4.05	5.44	2.98	2.96
1.10 <sup>-2</sup> M	$C_{\rm U} \cdot 10^3$	3.31±0.10	3.81±0.11	3.66±0.10	3.48±0.10	1.14±0.08	15.8±0.3	$0.22 \pm 0.08$	5.00±0.15	4.95±0.13
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	3.99±0.11	3.03±0.08	4.13±0.11	3.25±0.09	1.01±0.05	15.7±0.3	$0.37\pm0.01$	3.47±0.09	4.66±0.14
	$C_A \cdot 10^3$	_	_	3.62±0.11	$3.15 \pm 0.09$	_	_	_	1.94±0.06	1.94±0.06
	pН	5.35	4.80	5.40	5.10	4.30	5.27	7.36	3.89	3.97
1.10 <sup>-3</sup> M	$C_U \cdot 10^4$	3.00±0.11	3.70±0.14	4.89±0.17	2.17±0.09	4.26±0.27	29.3±0.8	0.23±0.01	3.93±0.17	4.89±0.14
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm B} \cdot 10^4$	7.00±0.23	3.50±0.13	6.47±0.23	1.73±0.07	3.29±0.24	28.2±0.8	0.20±0.01	3.39±0.12	5.46±0.19
	$C_A \cdot 10^4$	_	-	2.69±0.11	1.66±0.06	-	_	_	1.43±0.06	1.14±0.05
	pН	6.90	5.60	7.05	6.10	5.05	6.99	8.51	4.96	5.22
11.0	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	4.70±0.21	1.48±0.08	1.00±0.05	1.69±0.09	5.64±0.24	10.1±0.4	0.52±0.03	1.90±0.09	1.80±0.09
H <sub>2</sub> O	$C_{\rm B} \cdot 10^5$	4.92±0.23	3.15±0.15	1.34±0.07	1.62±0.08	4.54±0.26	11.1±0.5	0.75±0.04	2.47±0.12	2.11±0.10
	$C_A \cdot 10^5$	_	_	6.74±0.37	0.97±0.05	_	_	_	1.06±0.05	0.41±0.02
1 10-3 14	pН	9.62	9.45	10.23	10.31	10.31	9.77	9.83	10.81	9.84
I·I0 <sup>°</sup> M	$C_{\rm U} \cdot 10^{6}$	4.72±0.26	1.51±0.10	0.21±0.06	0.05±0.01	0.06±0.01	28.0±1.5	5.50±0.30	15.7±0.1	0.47±0.03
NaOH	$C_{\rm B} \cdot 10^6$	5.70±0.31	1.09±0.10	< 0.3	< 0.3	< 0.3	18.0±1	4.66±0.27	1.25±0.7	0.66±0.04
1 10-2 M	pН	10.19	10.23	11.41	11.08	11.25	10.16	12.04	12.03	11.25
I·I0 M	$C_U \cdot 10^6$	4.99±0.28	1.25±0.08	0.22±0.06	0.06±0.01	0.03±0.01	17.1±0.9	596±27	4.65±0.26	1.20±0.07
NaOH	$C_{\rm B} \cdot 10^6$	3.89±0.22	1.55±0.09	< 0.3	< 0.3	< 0.3	21.5±1.1	338±14	5.64±0.30	1.54±0.09
1.10-1.14	pН	12.02	11.96	12.31	12.21	12.25	12.21	12.42	12.41	12.13
I·I0 <sup>-</sup> M	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	4.98±0.23	0.48±0.03	0.048±0.003	0.023±0.003	0.017±0.007	35.9±1.6	4.71±0.20	1.22±0.06	$0.51 \pm 0.03$
NaOH	$C_{\rm B} \cdot 10^5$	5.89±0.27	$0.59\pm0.03$	0.059±0.015	0.042±0.014	< 0.3	68.3±2.4	424±13	1.01±0.05	$0.44 \pm 0.03$
134	pH*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.0*	14.00	14.00	14.00	14.00
	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	51.9±1.9	$14.1 \pm 0.5$	1.41±0.07	1.12±0.06	1.15±0.06	15.6±0.6	6.46±0.28	35.8±1.4	18.6±0.7
NaOH	$C_{\rm B} \cdot 10^5$	626±16	610±15	6.29±0.28	3.97±0.19	3.65±0.15	506±14	420±13	383±10	487±15

Таблица 5.18. Концентрации U(VI), B(IV) и A(II) в насыщенных водных растворах А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и А<sup>II</sup>(SiUO<sub>6</sub>)·nH<sub>2</sub>O (А<sup>II</sup>–Mg,Ca, Sr, Ba, Pb)

установлены путем моделирования состояния исследуемых соединений в водных растворах и подтверждаются экспериментальными данными о концентрациях структурообразующих элементов, которые представлены в Таблице 5.18.

В целом растворимость ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов, также как и исследованных ранее соединений, в зависимости от кислотности среды изменяется на несколько порядков от  $10^{-7} - 10^{-6}$  моль/л в слабощелочных растворах до  $10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л в кислых и сильнощелочных средах. При этом минимум растворимости исследуемых соединений приходится на pH 9.2 – 9.6 (Таблица 5.19). В одинаковых условиях растворимость всех ураносиликатов несколько ниже, чем ураногеманатов с аналогичным видом межслоевого атома A<sup>II</sup>. Такая же тенденция характерна и для исследованных ранее производных щелочных элементов и является следствием уменьшения энергии кристаллической решетки при переходе от соединений кремния к германию.

**Таблица 5.19.** Растворимость ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов в водных растворах при рН 9.2 – 9.6

Соединение	Растворимость, моль/л	Соединение	Растворимость, моль/л
Mg(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$(1.2 - 1.3) \cdot 10^{-6}$	Mg(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	$(5.8 - 6.0) \cdot 10^{-6}$
Ca(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$(3.2 - 3.5) \cdot 10^{-7}$	Ca(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	$(1.6 - 1.8) \cdot 10^{-6}$
SrSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$(1.9 - 2.0) \cdot 10^{-7}$	Sr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$(6.9 - 8.3) \cdot 10^{-7}$
BaSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$(5.4 - 5.8) \cdot 10^{-8}$	Ba(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$(5.9 - 7.1) \cdot 10^{-8}$

Увеличение радиуса щелочноземельного элемента приводит к уменьшению растворимости ураносиликатов и ураногерманатов в ряду от магния к барию в 20 - 100 раз. Аналогичная зависимость, однако, в несколько меньшей степени наблюдалась для уранофосфатных и ураноарсенатных соединений щелочноземельных элементов. Она обусловлена уменьшением энтальпии гидратации ионов щелочноземельных элементов в ряду Mg > Ca > Sr > Ba, а также возрастанием устойчивости кристаллической решетки исследуемых соединений в том же направлении. Последнее связано с увеличением ионной составляющей связи  $A^{II} - O$  за счет возрастания зарядов на катионной и анионной подрешетке.

Экспериментальные данные о растворимости ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов были использованы для расчета констант равновесия гетерогенных реакций растворения исследуемых соединений:

$$A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + 2H^+ \rightarrow A^{2+} + 2UO_2^{2+} + 2H_2B^{IV}O_4^{2-} + nH_2O;$$
(5.11)

$$K_{s} = a(A^{2+}) \cdot a(UO_{2}^{2+})^{2} \cdot a(H_{2}B^{IV}O_{4}^{2-})^{2} \cdot a(H^{+})^{-2};$$
(5.12)

$$A^{II}B^{IV}UO_{6} \cdot H_{2}O_{(\kappa)} + 2H^{+} \rightarrow A^{2+} + UO_{2}^{2+} + H_{2}B^{IV}O_{4}^{2-} + H_{2}O;$$
(5.13)

$$K_{s} = a(A^{2+}) \cdot a(UO_{2}^{2+}) \cdot a(H_{2}B^{IV}O_{4}^{2-}) \cdot a(H^{+})^{-2}.$$
(5.14)

Расчетные значения констант представлены в Таблице 5.20. В этой таблице приведены также стандартные функции Гиббса реакций растворения и образования исследуемых соединений.

Зависимость lgKs от радиуса межслоевого атома для соединений обоих рядов представлена на Рисунке 5.19. Из рисунка видно, что в ряду ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов состава A<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O наблюдается заметное уменьшение констант в следующем направлении:

Зависимость для ураногерманатов описывается линейным уравнением с достаточно высоким коэффициентом корреляции, что позволило оценить константу равновесия реакции (5.11) для соответствующего соединения свинца.

	1	r	r
Соелинение	løKs	$\Lambda G^0 \kappa \Pi w/MOTE$	$-\Lambda G^{0} \kappa \Pi w/MOTTE$
Coodimentie	18113	$\Delta_{\rm r}$ O, KAM/MOID	$\Delta_{\rm IO}$ , KAW MOMB
Mg(HSiLIO_),6H2O	$-3456 \pm 0.40$	197 + 7	6332 + 30
Mg(1151006)2 01120	$54.50 \pm 0.40$	197 – 7	0332 - 30
$Ca(HSiUO_6)_2 \cdot 5H_2O$	$-37.33 \pm 0.40$	$213 \pm 7$	$6208 \pm 30$
SrSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	$-13.42 \pm 0.20$	77 ± 7	$3006 \pm 30$
	15.07 + 0.20	$96 \pm 7$	2000 + 20
$BaS1UU_6 \cdot H_2U$	$-15.07 \pm 0.20$	$86 \pm 7$	$3009 \pm 30$
PhSiUOaHaO	$-16.68 \pm 0.20$	95 + 7	2485 + 30
10510061120	$-10.00 \pm 0.20$	55 = 1	2105 = 50
Mg(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	$-29.76 \pm 0.28$	$170 \pm 6$	$5874 \pm 30$
Ca(HGeUO <sub>6</sub> )2.5H2O	$-32.13 \pm 0.28$	$183 \pm 6$	$5510 \pm 30$
		015 . 5	5001
$Sr(HGeUO_6)_2 \cdot 3H_2O$	$-38.09 \pm 0.40$	$217 \pm 7$	$5081 \pm 30$
Ba(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$-39.09 \pm 0.40$	$223 \pm 7$	$5081 \pm 30$
	26.02 + 0.60	$210 \pm 12$	4524 + 20
$Pb(HGeUU_6)_2 \cdot 3H_2O$	$-36.82 \pm 0.60$	$210 \pm 12$	$4534 \pm 30$

**Таблица 5.20.** Константы равновесия реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования соединений  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  и  $A^{II}B^{IV}UO_6 \cdot H_2O$ 



**Рисунок 5.19.** Зависимость  $lgK_s$  от ионного радиуса для ураносиликатов (ромб, треугольник) и ураногерманатов (квадрат) щелочноземельных элементов состава  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  и  $A^{II}B^{IV}UO_6 \cdot H_2O$ 

Расчетные значения констант равновесия реакций (5.11, 5.13) и функций Гиббса образования ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов использованы для моделирования состояния исследуемых соединений в водных растворах и прогнозирования их растворимости в различных условиях. При этом наряду с ионно-молекулярными формами существования урана (VI), кремния (IV) и кальция (II), приведенными в Таблице 2.4, учитывали равновесия, представленные в Таблице 5.21.

Проведенные исследования показали, что присутствие анионов, способных образовывать устойчивые комплексы с ураном, может значительно увеличивать растворимость ураносиликатов и ураногерманатов. К числу таких ионов, в первую очередь следует отнести карбонаты, фториды и сульфаты. На Рисунке 5.20 показано изменение растворимости ураносиликата кальция в широком интервале кислотности среды в отсутствие и в присутствии различных концентраций указанных ионов. Из этого рисунка видно, что рассматриваемые ионы по-разному влияют на растворимость исследуемых соединений урана. В зависимости от природы комплексообразующих агентов различается степень их воздействия на рас-

**Таблица 5.21.** Константы комплексообразования урана (VI) и кальция с различными ионами и другие равновесия, учтенные при моделировании состояния системы «Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» [132, 286, 288, 331]

У	равнение р	реакции	К	
Kap	бонатные н	комплексы		
$UO_2^{2^+}(p-p) + CO_3^{2^-}(p-p) \leftrightarrow UO_2CO_3^{0}(p-p)$			$8.7 \cdot 10^9$	
$UO_2^{2^+}(p-p) + 2CO_3^{2^-}(p-p) \leftrightarrow UO_2(CO_3)_2^{2^-}(p-p)$	p-p)		$4.1 \cdot 10^{16}$	
$UO_2^{2^+}(p-p)+3CO_3^{2^-}(p-p)\leftrightarrow UO_2(CO_3)_3^{4^-}(p-p)$	(p-p)		$6.9 \cdot 10^{21}$	
$2UO_2^{2^+}(p-p) + CO_3^{2^-}(p-p) + 3H_2O_{(x)} \leftrightarrow$	$(UO_2)_2(CO_2)$	3)(OH) <sub>3</sub> (p-p)	$1.4 \cdot 10^{-1}$	
$\frac{3UO_2^{2+}(p-p) + 6CO_3^{2-}(p-p) \leftrightarrow (UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}(p-p)}{2UO_2^{2+} + 2O_2^{2+} + 2O_2^{2+}$				
$\frac{1}{3UO_{2}^{2^{+}(p-p)} + CO_{3}^{2^{-}(p-p)} + 3H_{2}O_{(m)} \leftrightarrow (UO_{2})_{3}O(OH)_{2}(HCO_{3})_{3}^{+}(p-p) + 3H^{+}}{(UO_{2})_{3}O(OH)_{2}(HCO_{3})_{3}^{+}(p-p) + 3H^{+}}$				
$11UO_{2}^{2+}(p-p) + 6CO_{3}^{2-}(p-p) + 12H_{2}O_{(\mathfrak{K})} \leftrightarrow (UO_{2})_{11}(OH)_{6}(CO_{3})_{12}^{2-}(p-p) + 12H^{+}$				
$Ca^{2+}_{(p-p)} + UO_2^{2+}_{(p-p)} + 3CO_3^{2-}_{(p-p)} \leftrightarrow$	CaUO <sub>2</sub> (CO	3)3 <sup>2-</sup> (p-p)	$1.5 \cdot 10^{27}$	
$2Ca^{2+}_{(p-p)} + UO_2^{2+}_{(p-p)} + 3CO_3^{2-}_{(p-p)} \leftrightarrow$	Ca2UO2(C	$O_3)_3^{0}_{(p-p)}$	$5.0 \cdot 10^{30}$	
$Na^{+}_{(p-p)} + H^{+}_{(p-p)} + CO_3^{2-}_{(p-p)} \leftrightarrow NaHO$	$CO_3^{0}_{(p-p)}$		9.3·10 <sup>-11</sup>	
$Na^{+}_{(p-p)} + CO_3^{2-}_{(p-p)} \leftrightarrow NaCO_3^{-}_{(p-p)}$			$5.4 \cdot 10^{-2}$	
$CO_{2(p-p)} + H_2O_{(K)} \leftrightarrow HCO_{3(p-p)} + H^+_{(p-p)}$				
$\frac{1}{\text{HCO}_{3}(p-p)} \leftrightarrow \text{CO}_{3}^{2^{-}}(p-p) + \text{H}^{+}(p-p)$				
$CaCO_{3(\kappa)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(p-p)} + CO_3^{2-}_{(p-p)}$			$3.8 \cdot 10^{-9}$	
Фторидные комплексы		Сульфатные комплексы		
$UO_2^{2^+}(p-p) + F^-(p-p) \leftrightarrow UO_2F^-(p-p)$	$1.2 \cdot 10^5$	$UO_2^{2^+}(p-p) + SO_4^{2^-}(p-p) \leftrightarrow UO_2SO_4^{0}(p-p)$	$1.4 \cdot 10^3$	
$\mathrm{UO_2}^{2^+}_{(p-p)} + 2F_{(p-p)} \leftrightarrow \mathrm{UO_2F_2}^{0}_{(p-p)}$	$4.2 \cdot 10^8$	$\mathrm{UO_2}^{2^+}_{(p-p)} + 2\mathrm{SO_4}^{2^-}_{(p-p)} \leftrightarrow \mathrm{UO_2}(\mathrm{SO_4})_2^{2^-}_{(p-p)}$	$1.4 \cdot 10^4$	
$UO_2^{2^+}_{(p-p)} + 3F_{(p-p)} \leftrightarrow UO_2F_3^{+}_{(p-p)}$	$8.0 \cdot 10^{10}$	$Ca^{2+}_{(p-p)} + SO_4^{2-}_{(p-p)} \leftrightarrow CaSO_4^{0}_{(p-p)}$	$3.6 \cdot 10^{-68}$	
$UO_2^{2^+}{}_{(p-p)} + 4F_{(p-p)} \leftrightarrow UO_2F_4^{2^+}{}_{(p-p)}$	$\frac{1}{O_2^{2^+}(p-p)} + 4F_{(p-p)} \leftrightarrow UO_2F_4^{2^+}(p-p) \qquad 5.0 \cdot 10^{11} \qquad SO_4^{2^-}(p-p) + H^+(p-p) \leftrightarrow HSO_4^{-}(p-p)$			
$Ca^{2^+}_{(p-p)} + F^{(p-p)} \leftrightarrow CaF_{(p-p)} \qquad 3.3 \cdot 10^0  CaSO_{4(\kappa)} \leftrightarrow Ca^{2^+}_{(p-p)} + SO_4^{2^-}_{(p-p)}$			$2.5 \cdot 10^{-5}$	
$Ca^{2+}_{(p-p)} + 2F_{(p-p)} \leftrightarrow CaF_{2}^{0}_{(p-p)}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	Хлоридные комплексы		
$H^+_{(p-p)} + \overline{F^{(p-p)}} \leftrightarrow HF^0_{(p-p)}$	$1.5 \cdot 10^3$	$UO_2^{2^+}(p-p) + Cl^{-}(p-p) \leftrightarrow UO_2Cl^{-}(p-p)$	$1.5 \cdot 10^{0}$	
$H^+_{(p-p)} + 2F_{(p-p)} \leftrightarrow HF_2_{(p-p)}$	$2.8 \cdot 10^{0}$	$UO_2^{2^+}(p-p) + 2Cl^-(p-p) \leftrightarrow UO_2Cl_2^{0}(p-p)$	$7.9 \cdot 10^{-2}$	
$CaF_{2(\kappa)} \leftrightarrow Ca^{2^+}_{(p-p)} + 2F_{(p-p)}$	$4.0 \cdot 10^{-11}$	$Ca^{2+}_{(p-p)} + \overline{Cl}_{(p-p)} \leftrightarrow CaCl}_{(p-p)}$	9.1·10 <sup>-48</sup>	



**Рисунок 5.20.** Зависимость растворимости Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O от pH раствора в отсутствие (1) и в присутствие  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2) и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (3) карбонатов (а), фторидов (б) и сульфатов (в)



**Рисунок 5.21.** Диаграмма состояния урана (VI) в насыщенном водном растворе  $Ca(HSiUO_6)_2 \cdot 5H_2O$  от pH раствора в присутствие  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л (а) и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (б) карбонатов

творимость урановых соединений и кислотно-основный интервал, в котором оно наблюдается.

Из всех рассмотренных нами ионов наиболее значительное влияние на растворимость Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O и других соединений урана оказывают карбонаты. Они увеличивают концентрации структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах исследуемых соединений в нейтральных, слабокислых и щелочных растворах. Именно этот интервал кислотности является оптимальным для существования устойчивых карбонатных комплексов урана (VI) и кальция (Рисунок 5.21), образование которых и приводит к увеличению растворимости. Заметное влияние карбонатов на растворимость соединений урана наблюдается даже при небольших концентрациях ионов. Уже в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> растворимость Ca(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O в нейтральных средах возрастает более чем в 10

C(L), моль/л	$CO_{3}^{2}$	F	$SO_4^{2-}$	Ионная сила
0	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$
$1.10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$	2.6·10 <sup>-6</sup>	$2.6 \cdot 10^{-6}$	2.6·10 <sup>-6</sup>
$1 \cdot 10^{-4}$	5.9·10 <sup>-6</sup>	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$
$1.10^{-3}$	1.1.10-5	2.8·10 <sup>-6</sup>	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$
$1.10^{-2}$	6.1·10 <sup>-5</sup>	1.6·10 <sup>-5</sup>	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	2.6.10-4	$2.7 \cdot 10^{-6}$	3.6.10-6
$5 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-6}$

**Таблица 5.22.** Влияние карбонатов, фторидов, сульфатов, хлоридов и ионной силы раствора на растворимость ураносиликата кальция в воде (pH 7)

раз, а увеличение аналитической концентрации данных ионов до 0.1 моль/л приводит к возрастанию растворимости в этих же условиях на три порядка от 2.6·10<sup>-6</sup> моль/л до 1.5·10<sup>-3</sup> моль/л (Таблица 5.22).

Присутствие фторидов также вызывает увеличение растворимости соединений урана, хотя и не столь заметное как в случае карбонатов. Из Рисунка 5.20 видно, что фториды увеличивают растворимость ураносиликата кальция в интервале pH от 2 до 10, в котором происходит образование устойчивых фторидных комплексов урана (VI) (Рисунок 5.22). При этом достаточное заметное увеличение растворимости наблюдается лишь при C( $F^-$ ) = 0.1 моль/л.

Сульфаты образуют наименее устойчивые комплексы с ураном (VI) (Рисунок 5.23) среди всех рассматриваемых комплексообразующих ионов и по этой причине оказывают наименьшее влияние на растворимость соединений урана. Даже при концентрации 0.1 моль/л они несущественно увеличивают растворимость ураносиликата кальция в кислых средах и практически не влияют на ее величину в нейтральных растворах (Таблица 5.23).

**Таблица 5.23.** Влияние сульфатов на растворимость ураносиликата кальция в водных растворах при различных значениях рН

C(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), моль/л	pH 4	рН 5	рН 6
0	$7.4 \cdot 10^{-4}$	8.0·10 <sup>-5</sup>	$1.4 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	8.3.10 <sup>-4</sup>	8.3·10 <sup>-5</sup>	$1.4 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	9.9·10 <sup>-4</sup>	6.3·10 <sup>-5</sup>



**Рисунок 5.22.** Диаграмма состояния урана (VI) в насыщенном водном растворе  $Ca(HSiUO_6)_2 \cdot 5H_2O$  от pH раствора в присутствие  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (а) и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (б) фторидов



**Рисунок 5.23.** Диаграмма состояния урана (VI) в насыщенном водном растворе  $Ca(HSiUO_6)_2 \cdot 5H_2O$  от pH раствора в присутствие  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л сульфатов

Влияние ионной силы раствора на растворимость ураносиликата кальция в воде показано в Таблице 5.22. Из представленных результатов видно, что электростатические взаимодействия ионов в водных растворах не оказывают заметного влияния на растворимость соединений урана. Возрастание ионной силы от 0 до 0.5 приводит к увеличению растворимости исследуемого соединения менее чем в два раза. Здесь же отметим, что изменение интенсивных свойств гетерогенной системы, таких как масса твердой фазы и объем насыщенного раствора, не влияют на величину растворимости труднорастворимых соединений в той области pH, в которой не образуется каких-либо соединений вторичного происхождения и структура ураносиликатов и ураногерманатов сохраняется полностью. Тоже самое относится и ко всем исследованным ранее соединениям урана.

Таким образом, проведено исследование состояния ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов в водных растворах и показано, что определяющую роль при растворении этих соединений играет кислотность среды. Величина рН обусловливает интервалы существования исследуемых кристаллических соединений в водных растворах, состав и строение продуктов конверсии ураносиликатов и ураногерманатов и растворимость всех компонентов гетерогенной системы. При этом химическая устойчивость соединений также может изменяться в присутствии анионов, образующих устойчивые комплексы с ураном и другими структурообразующими элементами. Среди всех комплексообразующих агентов наибольшее значение имеют карбонаты и фториды, которые способны существенно изменять кислотно-основные интервалы существования соединений урана и их растворимость, а при больших концентрациях даже приводить к полному разрушению структуры ураносиликатов и ураногерманатов. Ионная сила раствора и интенсивные параметры исследуемых гетерогенных водно-солевых систем не оказывают существенного влияния на химическую устойчивость соединений урана.

355

#### 5.4. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава A<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>II</sup> – Mn, Co, Ni, Cu, Zn; B<sup>V</sup> – Si, Ge) в водных растворах

Объектами исследования в данном разделе являются ураносиликаты и ураногерманаты d-переходных элементов с общей формулой A<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Основу структуры этих соединений составляют ураносиликатные и ураногерманатные слои вида  $[HB^{IV}UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$ , которые по типу полиэдров кремния (IV), германия (IV), урана (VI) и порядку их связывания друг с другом идентичны слоям в соединениях щелочных и щелочноземельных элементов. Это обусловливает суповедении щественную аналогию в ураносиликатов и ураногерманатов А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и А<sup>I</sup>HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в водных растворах. В то же время присутствие в составе исследуемых соединений атомов d-переходных элементов вносит некоторые различия в химическую устойчивость слоистых соединений урана с кремнием и германием и позволяет проводить аналогию с уранофосфатами и ураноарсенатами марганца, кобальта, никеля, меди и цинка. Близость размерных параметров d-переходных элементов между собой дает возможность обнаружить более тонкие различия в поведении ураносиликатов и ураногерманатов в водных растворах по сравнению с производными щелочных и щелочноземельных элементов, закономерности изменения химической устойчивости в которых обусловлены существенной разницей размеров межслоевых атомов.

## 5.4.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O(A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn; B^V - Si, Ge)$ в водных растворах

Состояние ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов в водных растворах зависит от многих факторов, однако, наиболее существенное влияние на их химическую устойчивость, также как и остальных соединений урана (VI), оказывает кислотность среды. Она определяет интервалы существования исследуемых соединений в водных растворах, вызывает конверсию ураносиликатов и ураногерманатов в различные соединения вторичного происхождения, обусловливает состав и строение кристаллических веществ в донной фазе, влияет на содержание урана и других структурообразующих элементов в равновесных фазах гетерогенной системы, определяет растворимость и ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов. Столь значительное воздействие pH на состояние соединений  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  в водных растворах обусловлено участием ионов водорода во всех реакциях урана (VI), кремния (V), германия (V) и d-переходных элементов, а также взаимосвязью всех процессов, протекающих в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах.

В результате проведенных исследований установлено, что ураносиликаты и ураногерманаты d-переходных элементов химически устойчивы в широком интервале кислотности [92, 351]. Их состав и структура остаются неизменными при контакте с водными растворами в интервале рН от 3 – 4 до 11. Рентгенограммы донных фаз в этих условиях не содержат каких-либо пиков примесных веществ. Это видно из Рисунка 5.24, на котором представлены результаты рентгенографического исследования твердых фаз в равновесной гетерогенной системе «Ni(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор». В целом расчеты показывают, что интервал существования ураносиликатов и ураногерманатов слабо зависит от вида d-переходного элемента (Таблица 5.24). Так, нижняя граница устойчивости исследуемых соединений варьирует в узком интервале рН от 3 - 3.5 для Cu(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O до 3.8 – 4.0 для Mn(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. При этом наблюдается небольшое смещение верхней границы интервала существования соединений от рН 10.8 до 11.4 в том же направлении. В интервале рН 4 – 11 равновесные твердые фазы во всех исследуемых системах А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O независимо от вида  $A^{II}$  и  $B^{IV}$  сохраняют более чем 97 % исходного кристаллического соединения.

За пределами указанного интервала кислотности структура ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов разрушается и в равновесии с водным раствором находятся соединения вторичного происхождения. Природа образующихся соединений в значительной степени определяется кислотностью среды. В целом качественный и количественный состав донных фаз идентичен для всех





**Рисунок 5.24.** Рентгенограммы донных фаз в системе «Ni(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>( $\kappa$ )</sub> – водный раствор» (а, в, г, е – наши результаты; б, д, ж, з – литературные данные [53, 150, 230, 250])

I/I<sub>0</sub> (a)

Coommo	Интервал рН		Соединение	Интервал рН	
Соединение	граница	ширина		граница	ширина
Mn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.2 - 11.2	7.0	Mn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.4 - 11.4	7.6
Co(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.2	7.2	Co(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.2	7.2
Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.8 - 10.8	7.0	Ni(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.4 - 10.8	7.4
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.6 - 10.6	7.0	Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.0	8.0
Zn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.8 - 11.2	7.4	Zn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.4 - 11.2	7.8

**Таблица 5.24.** Интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов A<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O в насыщенных водных растворах

ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов. Это видно из Рисунка 5.25, на котором представлена зависимость массовой доли компонентов равновесной твердой фазы в системе « $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)}$  – водный раствор» от pH для производных марганца, кобальта, никеля, меди и цинка. Также как и в случае исследованных ранее ураносиликатов и ураногерманатов щелочных и щелочноземельных элементов, производные d-переходных элементов в кислой среде при pH  $\leq 3 - 4$  конвертируют в оксиды  $B^{IV}O_2$  в соответствии с реакцией:

$$A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O_{(\kappa)} + 6H^+ \rightarrow A^{2+} + 2B^{IV}O_{2(\tau)} + 2UO_2^{2+} + 10H_2O.$$
(5.15)

Полное разрушение кристаллической структуры исходных веществ в этих условиях подтверждают рентгенографические исследования донных фаз (Рисунок 5.24). Образующаяся в ураногерманатных системах кристаллическая фаза идентифицирована нами как гексагональная модификация  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>. При этом на рентгенограммах в ураносиликатных системах наблюдается широкое гало от аморфной фазы (Рисунок 5.24(в–д)). Нагревание этой фазы выше 150°C приводит к кристаллизации SiO<sub>2</sub>. О появлении SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub> в кислых средах свидетельствуют и результаты рентгенофлуоресцентного исследования. По данным элементного анализа донные фазы в этих условиях не содержат значительных количеств урана и A<sup>II</sup>, при этом доминирующим элементом в них является кремний или германий.

Расчеты также подтверждают, что при pH < 3 - 4 ураносиликаты и ураногерманаты d-переходных элементов конвертируют в B<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> (Рисунок 5.25). Как уже было отмечено в разделе 5.2.2, причина конверсии исследуемых соединений



**Рисунок 5.25.** Состояние равновесной гетерогенной системы « $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)}$  – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); (а) Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды; (б) Зависимость концентраций U(VI) ( $\Box$ ), B(V) ( $\Delta$ ) и A(II) ( $\Diamond$ ) в растворе от кислотности среды

360


**Рисунок 5.26.** Расчетные кривые растворимости Ni(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Ni(OH)<sub>2</sub> в водных растворах(расчет проведен без учета конверсии)

заключается в меньшей растворимости оксидов кремния (IV) и германия (IV) в кислых средах по сравнению с  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$ . В качестве подтверждения на Рисунке 5.26 представлены теоретические кривые растворимости ураносиликата никеля и продуктов его конверсии в широком интервале pH. Расчет этих кривых для всех соединений выполнен из предположения их стабильности при pH 0 – 14. Из представленных на этом рисунке результатов видно, что кривые растворимости  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$  и  $B^{IV}O_2$  имеют сложный вид и по-разному изменяются в зависимости от кислотности. Точка их пересечения наблюдается при pH 3 – 4, ниже которого растворимость оксида  $B^{IV}O_2$  становится гораздо меньше, чем прогнозируемая растворимость исследуемых соединений урана. Это и обусловливает разрушение структуры ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов и появление  $B^{IV}O_2$  лишь в кислых средах и невозможность образования оксидов кремния (IV) и германия (IV) в исследуемых гетерогенных системах в других условиях.

Конверсия ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов согласуется с термодинамическими расчетами. Так, стандартные функции Гиббса реакции (5.15) для всех исследованных соединений имеют отрицательные значе-

**Таблица 5.25.** Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакции конверсии (5.15) ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов в В<sup>IV</sup>O<sub>2(т)</sub>

Соединение	К	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль	$\Delta_{ m r} { m H}^{ m o}$ , кДж/моль
Mn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1.6 \cdot 10^{16}$	-92.4	-124.9
Fe(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$4.9 \cdot 10^{15}$	-89.5	_
Co(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$2.8 \cdot 10^{15}$	-88.2	-242.3
Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1.8 \cdot 10^{14}$	-81.4	-329.8
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$3.0 \cdot 10^{13}$	-76.9	-235.8
Zn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	$2.3 \cdot 10^{15}$	-87.7	-47.8
Mn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$2.3 \cdot 10^{15}$	-87.7	-141.0
Fe(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$9.5 \cdot 10^{14}$	-85.5	-82.0
Co(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$3.8 \cdot 10^{14}$	-83.2	-121.5
Ni(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$6.6 \cdot 10^{14}$	-84.6	-197.0
Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1.6 \cdot 10^{13}$	-75.4	-116.9
Zn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$4.3 \cdot 10^{14}$	-83.5	-166.5

ния (Таблица 5.25). Величины  $\Delta_r G^\circ$  уменьшаются в ряду Cu > Ni > Zn > Co > Mn и соответствуют смещению нижней границы интервала существования исследуемых соединений в область больших значений pH. При этом процесс конверсии является экзотермическим и протекает с выделением небольшого количества энергии, о чем свидетельствуют отрицательные значения энтальпии реакции конверсии (5.15) для соединений  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$ .

В щелочных средах ураносиликаты и ураногерманаты марганца, кобальта, никеля, меди и цинка, также как и соответствующие уранофосфаты и ураноарсенаты, менее устойчивы, чем производные щелочных и щелочноземельных элементов. Причина этого заключается в большой склонности d-переходных элементов к гидролизу и образованию труднорастворимых гидроксидов. Уже при pH > 7 - 10.5 структура ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов начинает разрушаться и в твердой фазе появляются новые соединения (Рисунок 5.25). Однако содержание  $A^{II}(OH)_2$  в слабощелочных средах невелико. Поскольку процесс образования вторичных донных фаз представляет собой последовательное растворение ураносиликата или ураногерманата  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$  и осаждение менее растворимого  $A^{II}(OH)_2$ , а растворимость обоих соединений в этих условиях мала, то и массовая доля гидроксида в твердой фазе составляет ве-

личину менее 1 %. Полная конверсия  $A^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$  в  $A^{II}(OH)_2$  происходит только в сильнощелочных растворах при pH > 11, где растворимость ураносиликатов и ураногерманатов становится достаточно высокой (Рисунок 5.26). Рентгенографические исследования свидетельствуют, что при pH > 11 равновесная твердая фаза не содержит  $A^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$  и состоит из смеси  $A^{II}(OH)_2$  и Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Рисунок 5.24(е–3)). В этих условиях конверсия ураносиликатов и ураногерманатов в твердой фазе в исследуемых гетерогенных водно-солевых системах может быть представлена следующей реакцией:

 $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O_{(\kappa)} + 2Na^+ + 6OH^- \leftrightarrow$  $\leftrightarrow A^{II}(OH)_{2(\tau)} + Na_2U_2O_{7(\kappa)} + 2H_2SiO_4^{-2} + 7H_2O.$ (5.16)

В случае соединений цинка  $Zn(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$  при  $C_{NaOH} \ge 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л амфотерный  $Zn(OH)_2$  растворяется и в донной фазе остается лишь  $Na_2U_2O_7$ . Это видно из расчетных диаграмм (Рисунок 5.25) и подтверждается экспериментальными данными.

Конверсия ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов в щелочных средах, также как и в кислых растворах, согласуется с термодинамическими расчетами. Стандартные функции Гиббса реакции (5.16) для всех исследуемых соединений  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$  принимают отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности процесса конверсии при стандартных условиях. Структурные изменения в твердой фазе в щелочных средах энергетически выгодны и сопровождаются выделением небольших количеств энергии (Таблица 5.26).

**Таблица 5.26.** Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакции конверсии (5.16) ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов в  $A^{II}(OH)_2$  и Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Соединение	К	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o},$ кДж/моль	$\Delta_{ m r} { m H}^{ m o},$ кДж/моль	Соединение	К	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o},$ кДж/моль
Mn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1.4 \cdot 10^5$	-29.4	-9.7	Mn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$6.5 \cdot 10^9$	-56.0
Fe(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$8.5 \cdot 10^{6}$	-39.6		Fe(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$5.4 \cdot 10^{11}$	-66.9
Co(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$2.4 \cdot 10^{6}$	-36.4	-130.5	Co(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{11}$	-62.9
Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$4.0 \cdot 10^7$	-43.4	-225.2	Ni(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$4.6 \cdot 10^{13}$	-78.0
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$8.8 \cdot 10^8$	-51.0	-152.1	Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{14}$	-80.9
Zn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{7}$	-40.2	-152.8	Zn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$6.6 \cdot 10^{11}$	-67.5

Таким образом, исследованы кислотно-основные интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов в водных растворах и показано, что в щелочных средах они менее устойчивы, чем производные щелочных и щелочноземельных элементов. Это проявляется в полном разрушении трехмерной структуры всех соединений d-переходных элементов при pH > 11. Причина гидролитической неустойчивости  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$  ( $A^{II} - Mn$ , Co, Ni, Cu, Zn;  $B^{IV} - Si$ , Ge) заключается в химической активности ионов d-переходных элементов и их склонности к гидролизу в водных растворах, приводящему к образованию труднорастворимых гидроксидов.

# 5.4.2. Растворимость соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ( $A^{II} - Mn$ , Co, Ni, Cu, Zn; $B^V - Si$ , Ge) в водных растворах

Качественный и количественный состав насыщенных водных растворов исследуемых соединений хорошо согласуется с описанными выше процессами конверсии и составом равновесных твердых фаз. Экспериментально установленные концентрации урана (VI), кремния (IV), германия (IV) и d-переходных элементов в насыщенных водных растворах ураносиликатов и ураногерманатов марганца, кобальта, никеля, меди и цинка представлены в Таблицах 5.27 – 5.28. Расчетные концентрационные кривые C<sub>U</sub>, C<sub>B</sub> и C<sub>A</sub> в зависимости от pH показаны на Рисунке 5.25(б). Эти кривые рассчитаны с учетом образования в исследуемых гетерогенных системах таких соединений вторичного происхождения как SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>,  $A^{II}(OH)_2$  и Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Из представленных данных видно, что в интервале pH, в котором исследуемые соединения сохраняют свою структуру полностью, уран (VI), кремний (IV), германий (IV) и d-переходный элемент переходят в водный раствор в стехиометрическом соотношении 2 : 2 : 1. При этом расчетные зависимости C<sub>U</sub> и Св от рН совпадают, а кривая СА имеет аналогичный вид. Однако, как и для производных щелочноземельных элементов, эта кривая смещена в область меньших значений lgC на величину lg2. Образование в гетерогенных водно-солевых системах ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов соединений вто-

Раствори-		Mn	Co	Ni	Cu	Zn
тель	рН, С моль/л					
1.M	pH	0*	0*	0*	0*	0*
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm U} \cdot 10^3$	6.59±0.26	6.61±0.26	6.64±0.27	6.40±0.26	6.52±0.26
	$C_{Si} 10^3$	1.73±0.07	1.85±0.07	1.70±0.07	1.58±0.06	1.68±0.07
	$C_{M} \cdot 10^{3}$	3.30±0.13	3.20±0.13	3.33±0.13	3.25±0.13	3.11±0.12
	pH	2.15	2.30	1.79	2.40	2.97
$1.10^{-1} M$	$C_{\rm U} \cdot 10^3$	6.66±0.25	6.45±0.25	6.50±0.25	6.55±0.25	5.95±0.23
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} 10^{3}$	1.90±0.08	1.68±0.07	1.93±0.08	1.78±0.07	1.62±0.07
	$C_{M} \cdot 10^{3}$	3.21±0.13	3.18±0.13	3.27±0.13	3.18±0.13	2.97±0.12
	pН	4.05	3.42	3.31	3.27	4.17
$1.10^{-2} M$	$C_U \cdot 10^3$	5.23±0.22	6.38±0.27	6.56±0.28	5.30±0.22	1.20±0.05
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} 10^{3}$	1.84±0.07	1.75±0.07	1.83±0.07	1.62±0.06	1.32±0.05
	$C_{M} \cdot 10^{3}$	1.08±0.04	3.05±0.12	3.30±0.13	2.80±0.11	0.60±0.02
	pH	4.93	4.79	4.50	4.79	5.87
1·10 <sup>-3</sup> M	$C_{\rm U}$ ·10 <sup>4</sup>	4.26±0.17	3.49±0.13	4.33±0.17	0.88±0.03	0.47±0.02
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} \cdot 10^4$	3.88±0.19	3.90±0.19	3.97±0.19	1.01±0.05	0.46±0.02
	$C_{M} \cdot 10^{4}$	1.93±0.12	$1.45 \pm 0.09$	1.69±0.10	0.49±0.03	0.23±0.01
	pН	6.71	6.90	6.63	6.40	6.52
H <sub>2</sub> O	$C_U \cdot 10^5$	1.63±0.09	$0.85 \pm 0.04$	0.51±0.03	0.54±0.03	1.70±0.09
	$C_{Si} 10^5$	1.79±0.11	0.83±0.04	0.54±0.03	0.56±0.03	1.62±0.10
	$C_{M} \cdot 10^{5}$	0.73±0.13	$0.42 \pm 0.08$	0.27±0.05	0.25±0.05	0.85±0.15
	pH	10.26	10.65	10.47	10.25	10.62
$1.10^{-3}$ M	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	2.20±0.13	$1.12 \pm 0.07$	2.91±0.17	1.34±0.08	3.36±0.20
NaOH	$C_{Si} 10^4$	$1.86{\pm}0.10$	2.10±0.11	2.30±0.12	0.95±0.05	1.39±0.07
	pH	11.85	11.68	11.08	10.74	11.20
$1 \cdot 10^{-2} M$	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	2.16±0.14	$0.93 \pm 0.06$	$1.26 \pm 0.08$	1.83±0.12	3.06±0.20
NaOH	$C_{Si} 10^3$	$1.63 \pm 0.06$	$1.48 \pm 0.05$	$1.55 \pm 0.05$	0.50±0.02	5.72±0.20
	pH	12.52	12.30	12.21	11.62	12.38
$1.10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^6$	7.79±0.49	4.79±0.30	6.79±0.43	9.34±0.59	5.51±0.35
NaOH	$C_{Si} \cdot 10^3$	5.78±0.23	6.30±0.25	5.83±0.24	4.90±0.20	6.11±0.24
	pH	14**	14**	14**	14**	14**
1 M	$C_U \cdot 10^5$	1.68±0.09	1.60±0.09	1.75±0.10	1.45±0.08	2.39±0.13
NaOH	$C_{Si} 10^3$	6.22±0.17	6.50±0.18	6.29±0.17	4.99±0.14	6.05±0.17

Таблица 5.27. Концентрации U(VI), B(IV) и A(II) в насыщенных водных растворах A<sup>II</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (A<sup>II</sup> – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)

раство-		Mn	Со	Ni	Cu	Zn
ритель	nH C MOTH					
				<u>.</u>		
1·M	pH	0*	0*	0*	0*	0*
HClO <sub>4</sub>	$C_U \cdot 10^2$	5.79±0.09	4.79±0.07	$5.48 \pm 0.08$	5.35±0.08	4.78±0.07
	$C_{Ge} \cdot 10^2$	5.85±0.10	5.19±0.09	5.00±0.08	5.84±0.09	5.07±0.09
	$C_{M} \cdot 10^{2}$	2.12±0.04	2.14±0.04	2.88±0.05	2.91±0.05	2.22±0.04
	pН	2.14	2.64	2.06	2.86	2.95
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^2$	4.99±0.08	5.44±0.07	4.01±0.07	5.74±0.09	1.44±0.03
HClO <sub>4</sub>	$C_{Ge} \cdot 10^2$	5.18±0.08	5.86±0.08	4.19±0.07	4.96±0.08	2.08±0.04
	$C_{M} \cdot 10^{2}$	2.31±0.04	2.79±0.05	2.28±0.04	2.60±0.05	1.90±0.04
	pН	3.80	3.93	4.01	3.68	4.46
$1.10^{-2}$ M	$C_U \cdot 10^3$	19.60±0.43	7.93±0.33	14.80±0.34	1.53±0.02	1.76±0.05
HClO <sub>4</sub>	$C_{Ge} \cdot 10^3$	15.80±0.30	4.69±0.12	11.00±0.23	2.37±0.07	2.69±0.09
	$C_{M} \cdot 10^{3}$	5.12±0.17	1.22±0.03	4.37±0.14	0.97±0.04	0.52±0.02
	pН	5.73	4.95	4.48	4.64	5.69
$1.10^{-3}$ M	$C_U \cdot 10^4$	4.27±0.18	5.60±0.29	13.60±0.39	4.15±0.19	$1.62 \pm 0.07$
HClO <sub>4</sub>	$C_{Ge} \cdot 10^4$	9.82±0.46	7.54±0.28	16.30±0.49	2.90±0.09	4.22±0.19
	$C_{M} \cdot 10^{4}$	2.64±0.13	3.58±0.14	6.77±0.27	1.76±0.08	2.07±0.10
	pН	7.04	6.78	6.59	5.55	6.70
H <sub>2</sub> O	$C_U \cdot 10^5$	2.82±0.15	6.75±0.42	$15.80{\pm}0.68$	8.66±0.42	1.23±0.06
	$C_{Ge} \cdot 10^5$	8.52±0.42	7.54±0.28	$16.90 \pm 0.52$	7.63±0.36	$1.02 \pm 0.05$
	$C_{M} \cdot 10^{5}$	1.38±0.07	$1.69 \pm 0.10$	4.89±0.25	4.07±0.18	3.50±0.18
	pН	10.16	10.87	10.19	7.10	8.47
$1.10^{-3}$ M	$C_U \cdot 10^4$	$0.12{\pm}0.02$	1.38±0.06	1.93±0.09	0.27±0.01	0.10±0.01
NaOH	$C_{Ge} \cdot 10^4$	0.15±0.03	$1.02{\pm}0.05$	2.98±0.13	0.27±0.01	$0.32 \pm 0.02$
	pН	11.81	11.94	11.97	8.41	11.90
$1.10^{-2} M$	$C_U \cdot 10^4$	1.53±0.08	$1.91 \pm 0.06$	$0.99 \pm 0.05$	0.35±0.02	$0.57{\pm}0.03$
NaOH	$C_{Ge} \cdot 10^4$	9.77±0.37	81.40±2.20	$40.40 \pm 1.60$	0.13±0.07	32.70±1.24
	pН	12.09	12.29	12.17	10.68	12.42
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^5$	3.50±0.19	2.94±0.16	5.89±0.26	31.50±1.32	6.31±0.37
NaOH	$C_{Ge} \cdot 10^3$	9.42±0.24	3.57±0.12	9.12±0.28	0.24±0.01	7.08±0.30
	pH	14**	14**	14**	14**	14**
1 M	$C_U \cdot 10^4$	1.99±0.10	3.50±0.12	2.15±0.10	5.56±0.22	$1.99 \pm 0.08$
NaOH	$C_{Ge} \cdot 10^3$	7.18±0.19	3.49±0.11	7.60±0.20	6.68±0.17	7.18±0.19

**Таблица 5.28.** Концентрации U(VI), B(IV) и A(II) в насыщенных водных растворах A<sup>II</sup>(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (A<sup>II</sup> – Mn, Co, Ni, Cu, Zn)

ричного происхождения, как и в случае всех исследованных ранее соединений урана, приводит к нарушению синхронности концентрационных кривых основных структурообразующих элементов. Из Рисунка 5.25 видно, что в щелочной среде зависимости  $C_U$ ,  $C_B$  и  $C_A$  расходятся из-за образования в твердой фазе  $A^{II}(OH)_2$  даже в небольших количествах ( $\omega < 0.01$ ). Содержание d-переходного элемента в насыщенном водном растворе  $C_A$  в этих условиях лимитируется растворимостью  $A^{II}(OH)_2$ . Обращает на себя внимание, что кривые  $C_U$  и  $C_B$  совпадают до тех пор, пока  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$  доминирует в твердой фазе ( $pH \le 11.0$ ). В сильнощелочной среде кремний (IV) и германий (IV) выщелачиваются в раствор и  $C_B$  становится постоянным (Рисунок 5.25). При этом уран остается в твердой фазе в виде кристаллического  $Na_2U_2O_7$ , растворимость которого и определяет концентрацию его радионуклидов в растворе.

В кислой среде структура  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$  разрушается с образованием оксидов  $B^{IV}O_2$ , при этом уран (VI) и элемент A(II) полностью переходят в раствор и их концентрации при pH менее 3 – 4 становятся постоянными (Рисунок 5.25). Содержание кремния (IV) и германия (IV) в этих условиях определяется растворимостью образующегося  $B^{IV}O_2$ , которая практически не зависит от pH в кислых, нейтральных и слабощелочных средах.

Растворимость ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$  (S =  $0.5C_U = 0.5C_B = C_A$ ) в кислотно-основном интервале их существования (pH 4 – 11) изменяется на несколько порядков величины от  $10^{-6}$  моль/л в слабощелочных средах до  $10^{-3}$  моль/л в слабокислых растворах (pH 4). Минимум растворимости всех исследуемых в данном разделе ураносиликатов и ураногерманатов, также как и производных щелочных и щелочноземельных элементов, приходится на слабощелочные среды pH 8.4 – 9.6. При одинаковых условиях растворимость ураносиликатов, как правило, несколько ниже, чем соответствующих ураногерманатов с аналогичной природой межслоевого атома (Таблица 5.29). Это, как уже было отмечено в разделе 5.2.3, обусловлено большей энергией кристаллической решетки исследуемых соединений кремния, по сравне-

Coortino	Раствор	имость, моль/л	Coortino	Растворимость, моль/л			
Соединение	pH 7	pH 8.4 – 9.6	Соединение	pH 7	рН 8.4-9.6		
Mn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5.1·10 <sup>-6</sup>	$(5.3 - 5.8) \cdot 10^{-7}$	Mn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$(1.5 - 1.7) \cdot 10^{-5}$		
Co(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3.5.10-6	$(4.0 - 4.4) \cdot 10^{-7}$	Co(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$(4.0 - 4.4) \cdot 10^{-7}$		
Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$(2.9 - 3.9) \cdot 10^{-7}$	Ni(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$(1.8 - 2.0) \cdot 10^{-6}$		
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.0.10-6	$(2.5 - 3.0) \cdot 10^{-7}$	Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$7.8 \cdot 10^{-6}$	$(1.8 - 3.8) \cdot 10^{-6}$		
Zn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.6.10-6	$(1.4 - 1.5) \cdot 10^{-6}$	Zn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$9.5 \cdot 10^{-5}$	$(0.9 - 1.2) \cdot 10^{-5}$		

**Таблица 5.29.** Растворимость ураносиликатов и ураногерманатов состава  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  в водных растворах

нию с соединениями германия, и связано с различными длинами связи В<sup>IV</sup> – О в структуре этих соединений.

При фиксированном значении pH растворимость соединений каждого ряда изменяется в меньшей степени, чем в зависимости от кислотности. Так, расчетные значения растворимости исследуемых ураносиликатов при pH 7 увеличиваются лишь в пять раз от  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л до  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л в ряду Cu < Ni < Zn < Co < Mn. Также менее чем на порядок изменяется и минимальная растворимость ураносиликатов. Как видно из Таблицы 5.29, для ураногерманатов d-переходных элементов эта разница может быть несколько больше, однако, и она ненамного превышает один порядок.

Данные о растворимости ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов в кислотно-основном интервале, в котором исследуемые соединения полностью сохраняют свою индивидуальность, использованы для расчета констант равновесия следующих гетерогенных реакций:

$$A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + 2H^+ \rightarrow A^{2+} + 2UO_2^{2+} + 2H_2B^{IV}O_4^{2-} + nH_2O;$$
(5.17)

$$K_{s} = a(A^{2+}) \cdot a(UO_{2}^{2+})^{2} \cdot a(H_{2}B^{IV}O_{4}^{2-})^{2} \cdot a(H^{+})^{-2}.$$
(5.18)

Расчетные значения K<sub>s</sub> представлены в Таблице 5.30, из которой видно, что константы всех ураносиликатов d-переходных элементов на несколько порядков ниже, чем соответствующих ураногерманатных производных. Это хорошо согласуется с полученными результатами и свидетельствует о большей устойчивости исследуемых соединений кремния по сравнению с соединениями германия.

соединение	lgK <sub>S</sub>	$\Delta_{\rm r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль	$-\Delta_{\rm f} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль
Mn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-36.08 \pm 0.38$	$206 \pm 6$	$6116 \pm 20$
Fe(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-36.59 \pm 0.45$	$209 \pm 6$	$5967\pm20$
Co(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-36.83 \pm 0.30$	$210 \pm 6$	$5943\pm20$
Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-38.02 \pm 0.55$	$217 \pm 6$	$5941\pm20$
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-38.80\pm0.59$	$221 \pm 6$	$5842\pm20$
Zn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-36.91 \pm 0.35$	$211 \pm 6$	$6037\pm20$
Mn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-31.41 \pm 0.25$	$179 \pm 6$	$5421 \pm 20$
Fe(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-31.79 \pm 0.45$	$181 \pm 6$	$5272 \pm 20$
Co(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-32.19 \pm 0.28$	$183 \pm 6$	$5249\pm20$
Ni(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-31.95 \pm 0.34$	$182 \pm 6$	$5239\pm20$
Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-33.56 \pm 0.19$	$192 \pm 6$	$5137 \pm 20$
Zn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$-32.14 \pm 0.38$	$183 \pm 6$	$5342 \pm 20$

**Таблица 5.30.** Константы равновесия реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования соединений  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ 

Значения lgK<sub>s</sub> как ураносиликатов, так и ураногерманатов d-переходных элементов изменяются в пределах 2 – 3 единиц. Близость констант внутри каждоисследуемых соединений обусловлена аналогичным ГО ряда строением А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и близкими размерными параметрами межслоевых атомов. При этом в обоих рядах соединений d-переходных элементов наблюдается увеличение значения К<sub>s</sub> с увеличением размера межслоевого атома А<sup>II</sup> (Рисунок 5.27), в то время как аналогичные константы в ряду производных щелочноземельных элементов уменьшаются с возрастанием радиуса А<sup>II</sup> (Рисунок 5.19). Причина такого различного влияния природы межслоевого атома на химическую устойчивость соединений А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, являющихся полными формульными, кристаллографическими и функциональными аналогами, заключается в изменении размерных параметров А<sup>II</sup> в различных интервалах. Увеличение радиуса щелочноземельных элементов в широких пределах при переходе от магния (r(Mg) = 0.72 Å) к барию (r(Ba) = 1.35 Å) приводит к возрастанию ионной составляющей связи А<sup>II</sup> – О и увеличению энергии кристаллической решетки исследуемых соединений в этом же направлении. Изменение размерного параметра атомов d-переходных элементов в гораздо более узком интервале ( $r(A^{2+}) = 0.69 - 0.83$  Å) практически не оказывает влияние на степень ионности связи А<sup>II</sup> – О. При этом



**Рисунок 5.27.** Зависимость  $lgK_s$  от ионного радиуса для ураносиликатов (треугольник) и ураногерманатов (квадрат) d-переходных элементов состава  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ 

увеличение радиуса атомов в ряду Ni < Zn < Co < Mn приводит к увеличению межслоевого расстояния в ураносиликатах и ураногерманатах и уменьшению их химической устойчивости. Производные меди выпадают из этой зависимости вследствие специфического расположения слоев  $[HB^{IV}UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$  в их структуре. Структура производных марганца, кобальта, никеля и цинка аналогична структуре склодовскита и слои в них расположены на максимально возможном расстоянии, а межслоевые атомы связаны с атомами кислорода тетраэдров  $B^{IV}O_4H$  двух соседних слоев. В производных меди слои смещены друг относительно друга таким образом, что межслоевое расстояние становится минимальным, а располагающиеся в межслоевом пространстве атомы меди включают в свое координационное окружение атомы кислорода пентагональных бипирамид UO<sub>7</sub>. Все это в целом обеспечивает большую устойчивость структуры производных меди. Такая аномалия в строении Cu(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и особенность их свойств обусловлена стремлением атомов меди к образованию полиэдров неправильной формы и согласуется с известным эффектом Яна-Теллера [59].

Графическая зависимость  $lgK_s$  от  $r(A^{2+})$  описывается линейным уравнением с высоким коэффициентом корреляции (Рисунок 5.27). Это позволило оценить значение  $K_s$  для ураносиликата и ураногрманата железа (II), получение и исследование которых затруднено из-за высокой восстановительной активности ионов Fe<sup>2+</sup> и их способности окисляться под действием кислорода воздуха. Расчетные значения также представлены в Таблице 5.30.

Константы равновесия гетерогенных реакций (5.17) ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов использованы для расчета функций Гиббса растворения и образования исследуемых соединений  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ . Полученные значения, наряду с  $K_s$ , представлены в Таблице 5.30. Большие отрицательные значения  $\Delta_f G^0$  ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов и положительные  $\Delta_r G^0$  согласуются с их химической устойчивостью и низкой растворимостью в водных растворах. При этом уменьшение  $\Delta_r G^0$  в ряду Cu > Ni > Zn > Co > Mn соответствуют уменьшению стабильности структуры ураносиликатов d-переходных элементов.

Таким образом, наиболее существенное влияние на растворимость ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов оказывает кислотность среды. В зависимости от величины pH растворимость исследуемых соединений изменяется на несколько порядков. Растворимость исследуемых соединений  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  при одинаковых условиях увеличивается в ряду Cu < Ni < Zn < Co < Mn в 5 – 15 раз. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета неизвестных ранее констант равновесия гетерогенных реакций и термодинамических функций образования ураносиликатов и ураноерманатов марганца, кобальта, никеля, меди и цинка.

# 5.4.3. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O(A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn; B^V - Si, Ge)$

Как уже было отмечено, ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов позволяет понять причины изменений, происходящих в исследуемых гетерогенных системах. Диаграммы состояния урана (VI), кремния (IV), германия (IV) И d-переходного элемента В водном растворе систем «Со(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» представлены на Рисунке 5.28. В целом ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов идентичен производным щелочных и щелочноземельных элементов. Это обусловливает одинаковых характер влияния кислотности на растворимость исследуемых соединений и определяет аналогичную природу продуктов конверсии. Из Рисунка 5.28 видно, что в кислой среде, где структура ураносиликатов и ураногерманатов нестабильна, преобладают положительно заряженные ионы  $UO_2^{2+}$  и  $A^{2+}$ , при этом кремний и германий существуют в виде соответствующих кислот  $H_4B^{IV}O_4^{0}$ , которые характеризуются низкой растворимостью в кислых средах. В интервале рН 4 – 11, где исследуемые соединения сохраняют свою структуру, заряды ионно-молекулярных форм основных структурообразующих элементов уменьшаются в результате гидролиза уранилионов и ионов d-переходных элементов. Минимум растворимости соединений наблюдается в интервале pH, где уран (VI), кремний (IV), германий (IV) и 3dпереходные элементы одновременно существуют в виде низкозарядных ионов или молекул. В сильнощелочной среде концентрация гидроксид-ионов увеличивается и это приводит к появлению значительных количеств гидроксокомплексов d-переходных элементов и образованию A<sup>II</sup>(OH)<sub>2</sub> в твердой фазе. В этих условиях уран (VI), кремний (IV), германий (IV) и  $A^{II} = Zn$ , Mn существуют в виде ионов  $UO_2(OH)_4^{2-}$ , SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Mn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>. В случае кобальта, никеля и меди преобладающей формой является АОН<sup>+</sup> [92, 351].



**Рисунок 5.28.** Диаграммы состояния U(VI) (a), B(IV) (б), A(II) (c) в насыщенных водных растворах соединений  $Co(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$ 

Таким образом, насыщенные водные растворы ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных имеют сложный ионно-молекулярный состав, который существенно изменяется в зависимости от кислотности среды. При этом ионномолекулярные формы существования урана (VI) и других структурообразующих элементов в растворе обусловливают протекание процессов конверсии исследуемых соединений и определяют изменение растворимости кристаллических веществ.

В результате исследования ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов было установлено, что их поведение в водных растворах

373

подчиняется тем же закономерностям, что соединения щелочных и щелочноземельных элементов. Это обусловлено аналогичным строением всех ураносиликатов и ураногерманатов состава  $A^{I}HB^{IV}UO_{6} \cdot nH_{2}O$  и  $A^{II}(HB^{IV}UO_{6})_{2} \cdot nH_{2}O$ . Наиболее существенное влияние на химическую устойчивость производных d-переходных элементов также оказывает кислотность среды. Она обусловливает направление и глубину процессов, протекающих в исследуемых гетерогенных водно-солевых интервалы существования системах, определяет кристаллических фаз А<sup>II</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O в водных растворах и их растворимость. В целом ураносиликаты и ураногерманаты d-переходных элементов по химической устойчивости соизмеримы, а порой даже превосходят устойчивость аналогичных соединений щелочных и щелочноземельных элементов в кислых, нейтральных и слабощелочных средах. Это находит отражение в меньшей растворимости исследуемых соединений d-переходных элементов при одинаковых условиях и их конверсии в В<sup>IV</sup>О<sub>2</sub> в более кислых средах. Однако в щелочных растворах ураносиликаты и ураногерманаты марганца, кобальта, никеля, меди и цинка менее устойчивы, чем соответствующие соединения щелочных и щелочноземельных элементов, их структура начинает разрушаться уже в слабощелочных средах и при pH > 11 происходит полная деструкция, которая приводит к образованию вторичных донных фаз, обогащенных ураном и d-переходным элементом. Аналогичная тенденция характерна и для изученных ранее фосфатных и арсенатных соединений урана и обусловлена особенностями химических свойств d-переходных элементов и их склонностью к гидролизу в водных растворах с образование труднорастворимых гидроксидов.

## 5.5. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава A<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>III</sup> – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B<sup>V</sup> – Si, Ge) в водных растворах

Ураносиликаты и ураногерманаты редкоземельных имеют общую формулу А<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и представляют весьма многочисленную группу соединений урана (VI) с кремнием (IV) и германием (IV). Они не встречаются в природе в виде минеральных образований из-за высокой рассеянности редкоземельных элементов и впервые были синтезированы в лабораторных условиях [97, 184]. Тем не менее, получение и исследование этих соединений представляет большой научный и практический интерес. Поскольку церий, празеодим, неодим и другие лантаноиды являются основными продуктами деления ядер урана в активной зоне атомного реактора, то велика вероятность образования соединений указанного состава при взаимодействии отработанного ядерного топлива с водными растворами на послереакторных этапах ядерного топливного цикла. В этой связи необходима информация о химической совместимости лантаноидов с ураном и другими элементами Периодической системы в составе кристаллических фаз при различных условиях. Изучение поведения соединений этого представительного ряда в водных растворах позволит установить влияние природы A<sup>III</sup> на устойчивость ураносиликатных и ураногерманатных структур, определить ИХ физикохимические свойства и использовать полученные данные для моделирования поведения радионуклидов при попадании урана техногенного происхождения в окружающую среду.

# 5.5.1. Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O(A^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B<sup>V</sup> - Si, Ge) в водных растворах$

Переходя к рассмотрению результатов исследования состояния ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов в водных растворах, напомним, что соединения A<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O по своему строению аналогичны всем исследованным в данной главе производным щелочных, щелочноземельных и d-переходных элементов. Это и обусловливает одинаковый характер влияния различных факторов на их состояние в водных растворах и определяющую роль кислотности среды в процессах, происходящих в гетерогенных системах. При этом высокая химическая активность и склонность высокозарядных ионов редкоземельных элементов  $A^{3+}$  к гидролизу объясняет наиболее близкие свойства соединений  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$  с ураносиликатами и ураногерманатами d-переходных элементов. Это проявляется в некотором уменьшении кислотно-основных интервалов существования исследуемых соединений по сравнению с производными щелочноземельных и щелочных элементов и в идентичных продуктах конверсии кристаллических фаз d-переходных и редкоземельных элементов не только в кислых, но и в щелочных средах.

Зависимости массовой доли компонентов равновесной твердой фазы гетерогенной системы «А<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O<sub>(к)</sub> – водный раствор» от кислотности среды для всех исследуемых соединений имеют аналогичный вид и на Рисунке 5.29(а) в качестве примера представлены диаграммы состояния для производных лантана и гадолиния. На этом рисунке заштрихованные участки соответствуют появлению в твердой фазе соединений вторичного происхождения, однако, содержание этих соединений может быть различным и изменяться от тысячных долей до десятков процентов. При этом за кислотно-основные интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов, также как и в случае всех исследованных ранее соединений, приняты интервалы рН, в которых донная фаза содержит более 97 % исходного вещества и образующиеся продукты конверсии могут быть обнаружены современными физическими или физико-химическими методами анализа. Эти интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов представлены в Таблице 5.31. Они мало изменяются в зависимости от природы межслоевого атома, и все соединения кремния сохраняют свою структуру при рН от 4 до 11.2, а германия – в интервале рН 3.0 – 11.0 [90].

Продукты конверсии исследуемых соединений  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$  в кислых средах идентичны тем, что образуются при разрушении структуры ураносиликатов и ураногерманатов щелочных, щелочноземельных и d-переходных элементов. Во всех ураносиликатных системах при pH < 4 в донной фазе находится



**Рисунок 5.29.** Состояние равновесной гетерогенной системы  $(A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O_{(\kappa)} - водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки);$ 

(а) Зависимость массовой доли  $\omega$  компонентов донной фазы от кислотности среды;

(б) Зависимость концентраций U(VI) ( $\Box$ ), B(V) ( $\Delta$ ) и A(III) ( $\Diamond$ ) в растворе от кислотности среды

Соотнионно	Интер	вал рН	Соединение	Интервал рН		
Соединение	граница	ширина		граница	ширина	
La(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.6	7.6	La(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.6 - 11.2	8.6	
Ce(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.6	7.6	Ce(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0-11.2	8.2	
Pr(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.2 - 11.6	7.4	Pr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.2	8.2	
Nd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.2 - 11.8	7.6	Nd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0-11.4	8.4	
Sm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.6	7.6	Sm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.2	8.2	
Eu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.2	7.0	Eu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.0	8.0	
Gd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3.6 - 11.2	7.6	Gd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.8 - 11.0	8.2	
Tb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	3.8 - 11.2	7.4	Tb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.0	8.0	
Dy(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.8	7.8	Dy(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.4	8.4	
Ho(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0-11.2	7.2	Ho(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.0	8.0	
Er(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.2	7.2	Er(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.0	8.0	
Tm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0-11.2	7.2	Tm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.8-11.0	8.2	
Yb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.2	7.2	Yb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.0	8.0	
Lu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.2	7.2	Lu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.0 - 11.0	8.0	
Y(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	4.0 - 11.6	7.6	Y(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	2.6 - 11.2	8.6	

**Таблица 5.31.** Интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов А<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O в насыщенных водных растворах

аморфный оксид кремния, в ураногерманатных при pH < 3 образуется кристаллический оксид германия (IV):

$$A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + 9H^+ \rightarrow A^{3+} + 3B^{IV}O_{2(\tau)} + 3UO_2^{2+} + (n+6)H_2O.$$
(5.19)

Константы равновесия реакции (5.19) для всех исследуемых соединений имеют большие численные значения, которые наряду с отрицательными значениями стандартных функций Гиббса этой реакции, свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса конверсии ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов и образовании оксидов  $B^{IV}O_2$  в кислых средах (Таблица 5.32). Расчетные значения стандартных энтальпий реакции (5.19) показывают, что процесс конверсии является экзотермическим и энтальпийная составляющая играет определяющую роль в его самопроизвольном протекании.

В сильнощелочных растворах структура ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов разрушается и при pH > 11 в твердой фазе присутствуют лишь соединения вторичного происхождения. Среди продуктов конверсии в этих условиях, так же как и в случае производных d-переходных элементов, наря-

**Таблица 5.32.** Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакции конверсии ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов в В<sup>IV</sup>O<sub>2(т)</sub> (5.19)

Соединение	К	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o},$ кДж/моль	$\Delta_{ m r} { m H}^{ m o},$ кДж/моль	Соединение	К	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o},$ кДж/моль
La(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$4.1 \cdot 10^{24}$	-140.5	-303.0	La(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$5.7 \cdot 10^{18}$	-107.0
Ce(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$5.2 \cdot 10^{24}$	-141.1	-285.7	Ce(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$8.2 \cdot 10^{19}$	-113.7
Pr(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.1 \cdot 10^{25}$	-144.5	-300.0	Pr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$7.8 \cdot 10^{19}$	-113.5
Nd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$8.2 \cdot 10^{24}$	-142.2	-287.3	Nd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$7.0 \cdot 10^{19}$	-113.3
Sm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.6 \cdot 10^{24}$	-138.2	-302.4	Sm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$6.7 \cdot 10^{19}$	-113.1
Eu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$5.2 \cdot 10^{24}$	-141.1	-330.7	Eu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$2.5 \cdot 10^{19}$	-110.7
Gd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$3.3 \cdot 10^{22}$	-128.5	-318.8	Gd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{18}$	-103.7
Tb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$6.5 \cdot 10^{23}$	-135.9	-332.8	Tb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$5.4 \cdot 10^{18}$	-106.9
Dy(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.0 \cdot 10^{24}$	-137.1	-301.4	Dy(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.2 \cdot 10^{19}$	-109.0
Ho(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.1 \cdot 10^{24}$	-138.8	-302.3	Ho(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{19}$	-109.2
Er(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.6 \cdot 10^{24}$	-139.3	-340.7	Er(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$7.8 \cdot 10^{18}$	-107.8
Tm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.0 \cdot 10^{24}$	-137.1	-320.9	Tm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$3.7 \cdot 10^{18}$	-106.0
Yb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$4.1 \cdot 10^{24}$	-140.5	-330.8	Yb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.2 \cdot 10^{19}$	-109.0
Lu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.6 \cdot 10^{24}$	-139.3	-341.3	Lu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$7.5 \cdot 10^{18}$	-107.7
Y(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.1 \cdot 10^{24}$	-138.8	-351.3	Y(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$2.3 \cdot 10^{19}$	-110.5

ду с диуранатом натрия  $Na_2U_2O_7$ , обнаружены гидроксиды  $A^k(OH)_k$  различной степени кристалличности. Расчеты показывают, что именно образование труднорастворимых гидроксидов и способствует процессу конверсии, который начинается еще в слабощелочных средах, однако, протекает полностью лишь при pH > 11 в условиях достаточно высокой растворимости ураносиликатов и ураногерманатов (Рисунок 5.29). О сложности процесса конверсии и длительности его протекания в этих условиях свидетельствуют и кинетические кривые растворимости. Из Рисунка 5.30 видно, что pH раствора при взаимодействии исследуемых соединений урана с  $10^{-3}$  моль/л NaOH изменяется постепенно в течение длительного периода времени и сопровождается существенным смещением его значения в область нейтральных сред. Такое поведение согласуется с протеканием конверсии по следующей реакции:

$$2A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + 6Na^+ + 18OH^- \leftrightarrow$$
  
$$\leftrightarrow 2A^{III}(OH)_{3(\tau)} + 3Na_2U_2O_{7(\kappa)} + 6H_2SiO_4^{-2} + (2n+3)H_2O.$$
(5.20)



Рисунок 5.30. Изменение pH водных растворов La(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (a) и La(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (б) во времени: для  $10^{-1}$  M HClO<sub>4</sub> (1),  $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> (2),  $10^{-3}$  M HClO<sub>4</sub> (3), H<sub>2</sub>O (4),  $10^{-3}$ M NaOH (5),  $10^{-2}$ M NaOH (6),  $10^{-1}$ M NaOH (7)

Следует отметить, что изменение pH от 11 до 7 - 8 в процессе достижения равновесного состояния в указанном примере соответствует образованию в донной фазе всего лишь около 0.5 % (масс) гидроксида редкоземельного элемента, что не может быть достоверно зафиксировано ни одним из современных физических методов анализа и исследования. Это согласуется с результатами рентгенографических исследований твердой фазы, которые свидетельствует о полном сохранении структуры исходного соединения и отсутствии каких-либо посторонних веществ в равновесной системе в этих условиях. Присутствие большого количества гидроксид-ионов в более концентрированных растворах щелочи и относительно высокая растворимость исследуемых соединений в этих растворах способствует быстрому протеканию конверсии ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов и образованию ее продуктов в течение нескольких дней или даже часов. Все изложенные закономерности подтверждаются и термодинамическими расчетами. В Таблице 5.33 представлены константы равновесия, стандартные функции Гиббса и стандартные энтальпии реакции конверсии ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов в щелочной среде.

Приведенные данные свидетельствуют о возможности самопроизвольного протекания процесса конверсии исследуемых соединений в щелочных растворах. Обращают на себя внимание значения констант реакции (5.20) для ураногерманатов, которые на 4 – 7 порядков больше, чем константы для соответствующих ура-

**Таблица 5.33.** Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакции (5.20) конверсии ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов в диуранаты

Соединение	К	$\Delta_r G^o$ ,	$\Delta_r H^o$ ,	Соединение	К	$\Delta_{\rm r} {\rm G}^{\rm o}$ ,
La(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^4$	-23.2	-126.5	La(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$7.2 \cdot 10^8$	-50.6
Ce(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$3.5 \cdot 10^{26}$	-151.5	-166.8	Ce(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$3.0 \cdot 10^{33}$	-191.0
Pr(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{26}$	-148.5	-235.0	Pr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$5.0 \cdot 10^{31}$	-180.9
Nd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$4.4 \cdot 10^{15}$	-89.3	-157.0	Nd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{22}$	-125.7
Sm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.0 \cdot 10^{25}$	-142.7	-242.5	Sm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$5.6 \cdot 10^{32}$	-186.9
Eu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$8.4 \cdot 10^{30}$	-176.5	-325.6	Eu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$6.4 \cdot 10^{36}$	-210.1
Gd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.6 \cdot 10^{27}$	-155.2	-312.7	Gd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{35}$	-200.0
Tb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$4.7 \cdot 10^{28}$	-163.7	-325.2	Tb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{35}$	-200.0
Dy(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$3.7 \cdot 10^{12}$	-71.7	-163.6	Dy(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.8 \cdot 10^{19}$	-109.8
Ho(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.6 \cdot 10^{30}$	-172.4	-262.3	Ho(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$2.2 \cdot 10^{36}$	-207.4
Er(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$2.5 \cdot 10^{30}$	-173.5	-335.4	Er(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$7.5 \cdot 10^{35}$	-204.8
Tm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$4.0 \cdot 10^{29}$	-168.9	-298.8	Tm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.7 \cdot 10^{35}$	-201.0
Yb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$9.8 \cdot 10^{30}$	-176.9	-322.6	Yb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$2.9 \cdot 10^{36}$	-208.2
Lu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{31}$	-178.0	-334.3	Lu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$4.2 \cdot 10^{36}$	-209.0
Y(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{26}$	-148.5	-331.0	Y(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$4.2 \cdot 10^{32}$	-186.2

носиликатов. Этот факт хорошо согласуется с большей устойчивостью соединений кремния в щелочных средах и смещением верхней границы кислотноосновного интервала существования в область больших значений pH при переходе от ураногеманатов к ураносиликатам. Значения стандартных энтальпий реакции (5.20) свидетельствуют о том, что разрушение структуры исследуемых соединений в области щелочных сред, также как и в кислых растворах, является процессом экзотермическим и протекает с выделением энергии.

В целом интервалы устойчивости соединений редкоземельных элементов на 1 – 2 единицы pH меньше по сравнению с ураносиликатами и ураногерманатами щелочных и щелочноземельных элементов (Рисунок 5.31). Аналогичная тенденция характерна для всех рядов исследованных соединений и обусловлена свойствами редкоземельных элементов, которые отличаются высокой химической активностью в водных растворах и способностью образовывать весьма устойчивые труднорастворимые соединения в нейтральных и щелочных растворах.



**Рисунок 5.31.** Изменение интервалов существования ураносиликатов (а) и ураногерманатов (б) в зависимости от природы межслоевого атома



**Рисунок 5.32.** Изменение интервалов существования  $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$  и  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ 

Сравнение соединений  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$  с  $A^{III}(B^{V}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ , свидетельствует о том, что интервалы их существования в водных растворах соизмеримы и включают 7 – 8 единиц pH. При этом кислотно-основные интервалы, в которых соединения кремния и германия сохраняют свою индивидуальность, смещены в область более щелочных сред по сравнению с аналогичными соединениями фосфора и мышьяка (Рисунок 5.32).

Таким образом, ураносиликаты и ураногерманаты редкоземельных элементов сохраняют структуру при контакте с водными растворами в широком кислотно-основном интервале pH от 3 – 4 до 11 – 12. Этот интервал соизмерим с таковым для соединений d-переходных элементов и существенно меньше, чем для производных щелочных и щелочноземельных элементов. Такая закономерность обусловлена химическими свойствами редкоземельных элементов и их стремлению к гидролизу в водных растворах, приводящему к образованию труднорастворимых соединений.

## 5.4.2. Растворимость соединений $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ ( $A^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm,$ Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; $B^V - Si$ , Ge) в водных растворах

Аналогичное строение и присутствие урана, кремния и германия в составе ураносиликатов и ураногерманатов обусловливает одинаковый характер влияния кислотности среды не только на устойчивость кристаллической структуры, но и на растворимость соединений  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ ,  $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$  и  $A^IHB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$  в водных растворах. Также как и производные одно- и двухвалентных элементов, соединения редкоземельных элементов в кислотно-основном интервале их существования растворяются конгруэнтно и все структурообразующие элементы переходят в водный раствор с соблюдением стехиометрии [90]. При этом образование даже незначительных количеств соединений вторичного происхождения приводит к отклонению соотношения концентраций  $C_U$ ,  $C_B$  и  $C_A$  от стехиометрического. Подробно этот аспект исследования обсуждался в разде-

лах 5.2.3 и 5.4.2. Здесь же отметим, что концентрации тех элементов, которые входят в состав вновь образующихся в донной фазе соединений, обусловлены их растворимостью. Остальные элементы полностью переходят в водный раствор и их концентрации определяются содержанием этих элементов в исходном соединении А<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и объемом жидкой фазы. Например, в кислых средах при pH < 3 – 4 концентрация кремния (IV) и германия (IV) в насыщенных растворах исследуемых гетерогенных систем обусловлена растворимостью труднорастворимых соединений вторичного происхождения SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub>. Уран и редкоземельный элемент при этом не удерживается в твердой фазе и находятся только в растворе. Аналогично в щелочных средах, в которых донная фаза состоит из смеси Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и  $A^{III}$ (OH)<sub>3</sub>, концентрации C<sub>U</sub> и C<sub>A</sub> определяется растворимость этих соединений, а кремний и германий полностью переходят в раствор. Все эти закономерности изменения концентраций структурообразующих элементов в растворах ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов наглядно продемонстрированы на Рисунке 5.29. Они также видны из данных Таблиц 5.34 – 5.35, в которых представлены соответствующие экспериментальные значения концентраций.

В целом растворимость ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов изменяется в зависимости от кислотности среды таким же образом, как растворимость соединений щелочных, щелочноземельных и d-переходных элементов. Ее минимум приходится на слабощелочные среды при pH 8 – 10 и с увеличением или уменьшением концентрации ионов водорода в растворе она возрастает на несколько порядков от  $10^{-7} - 10^{-6}$  моль/л до  $10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л. В качестве подтверждения на Рисунке 5.33 представлены кривые растворимости ураносиликатов различных элементов в степени окисления +1, +2 и +3. Сравнивая эти кривые с точки зрения способности исследуемых соединений различного состава ограничивать миграцию радионуклидов, необходимо помнить, что содержание структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах соединений

Раство- ритель	А <sup>Ш</sup> рН, С, моль/л	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Y
	pН	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
1 M	$C_U \cdot 10^3$	6.15	6.23	5.25	5.75	5.06	5.56	5.07	4.92	5.18	5.96	4.90	5.47	5.76	4.91	5.76
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} \cdot 10^3$	2.44	2.00	2.38	1.61	2.54	1.87	4.12	2.14	1.81	2.25	1.18	1.93	2.25	1.42	1.93
	$C_A \cdot 10^3$	2.59	3.16	$2.51 \pm 0.05$	1.14	3.33	2.33	1.68	2.43	1.93	3.06	4.00	2.42	1.64	1.92	4.07
	рН	1.27	1.34	1.36	1.39	1.40	1.38	1.30	1.43	1.44	1.40	1.39	1.33	1.46	1.29	1.22
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^3$	5.70	4.95	5.62	4.90	4.93	4.92	5.38	5.30	4.24	4.55	4.47	4.53	4.36	4.69	5.99
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} \cdot 10^3$	2.52	3.16	2.09	1.84	1.76	1.68	1.15	2.29	1.94	2.46	1.61	1.58	1.74	2.32	2.16
	$C_A \cdot 10^3$	3.42	5.01	1.78	1.35	1.58	3.48	1.57	1.30	2.00	1.81	4.07	2.73	4.32	3.50	2.86
	рН	3.61	3.62	3.75	3.80	3.84	3.79	3.83	3.97	4.00	4.01	4.04	4.05	4.08	4.03	3.81
$1 \cdot 10^{-2} M$	$C_U \cdot 10^3$	4.36	4.87	4.24	4.08	4.02	3.51	3.84	3.97	3.03	3.00	3.15	3.27	3.03	3.24	2.87
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} \cdot 10^3$	1.54	1.58	2.00	1.32	1.01	1.18	1.25	1.10	0.67	1.53	1.29	1.35	1.08	1.42	1.47
	$C_A \cdot 10^3$	0.84	1.58	1.06	1.44	0.33	1.00	0.33	1.06	1.30	0.52	0.50	0.95	0.73	0.63	1.50
	pН	4.60	4.57	4.67	4.63	4.66	4.67	4.64	4.80	4.84	4.81	4.82	4.81	4.86	4.84	4.86
1·10 <sup>-3</sup> M	$C_U \cdot 10^4$	6.35	5.90	4.51	5.23	4.93	4.41	5.38	5.30	4.24	4.65	4.99	5.04	4.48	5.16	4.24
HClO <sub>4</sub>	$C_{Si} \cdot 10^4$	8.14	2.75	3.55	1.16	1.76	1.77	1.15	2.88	0.76	2.18	1.66	1.73	2.48	1.98	1.93
	$C_A \cdot 10^4$	0.95	1.04	1.29	1.38	0.50	0.75	1.20	0.75	1.29	1.02	1.50	2.50	1.27	0.82	1.48
	рН	6.34	6.18	6.51	6.29	6.18	6.4	5.96	6.47	6.33	6.15	6.11	6.00	6.26	6.13	6.35
$H_2O$	$C_U \cdot 10^5$	2.88	3.04	2.94	1.21	3.44	2.32	1.31	0.50	1.30	4.54	4.19	1.63	3.98	5.17	3.20
	$C_{Si} \cdot 10^5$	1.06	1.69	1.02	2.12	1.06	1.06	1.06	0.93	1.08	1.17	1.41	2.29	1.13	1.25	0.78
1.10 <sup>-3</sup> M	pН	8.19	7.40	7.39	7.47	7.73	8.10	7.54	9.01	9.57	7.92	7.89	8.72	7.79	7.70	7.81
NaOH	$C_U \cdot 10^6$	0.86	6.31	3.98	2.71	1.52	0.96	1.36	0.27	1.23	0.74	1.07	0.81	1.65	2.02	1.74
NaOII	$C_{Si} \cdot 10^6$	1.26	3.98	5.01	4.14	2.47	0.75	2.00	0.41	1.50	0.47	0.90	1.11	3.01	2.09	1.52
$1.10^{-2}$ M	pН	11.86	11.83	11.96	11.89	11.87	11.82	11.85	11.87	11.91	11.91	11.81	11.42	11.86	11.83	11.86
NaOH	$C_U \cdot 10^5 \cdot$	5.26	2.51	5.01	4.31	1.35	1.13	1.33	1.51	1.25	0.96	1.04	1.05	1.25	1.36	1.90
NaOII	$C_{Si} \cdot 10^5 \cdot$	8.76	3.16	3.80	11.70	1.19	1.86	0.56	0.93	2.45	3.19	1.69	0.80	0.30	1.95	3.17
1 10 <sup>-1</sup> M	pН	12.69	12.73	12.76	12.80	12.73	12.71	12.82	12.75	12.82	12.77	12.79	12.82	12.81	12.84	12.68
NaOH	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	6.07	5.21	5.89	4.30	10.50	3.80	9.64	5.82	7.49	13.70	11.10	9.47	6.03	9.48	10.80
TraOII	$C_{Si} \cdot 10^3$	3.57	0.63	0.79	2.43	0.91	1.81	1.23	0.79	2.84	1.26	1.26	3.01	1.00	2.47	3.50
1 M	pН	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**
NaOH	$C_U \cdot 10^5$	9.92	8.89	9.77	2.85	19.40	18.8	56.5	14.4	9.5	11.3	34.3	17.0	48.3	15.9	16.8
INAUTI	$C_{Si} \cdot 10^3$	4.76	4.47	4.68	4.79	5.18	4.46	3.85	3.26	5.57	3.55	4.84	4.25	4.84	6.14	5.70

**Таблица 5.34.** Концентрации U(VI), Si(IV) и A(III) в насыщенных водных растворах  $A^{III}(HSiUO_6)_2 \cdot 10H_2O$  ( $A^{III}$  – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, <u>Tm, Yb, Lu, Y)</u>

\*- рассчитано по концентрации HClO<sub>4</sub> \*\* - рассчитано по концентрации NaOH

Раство- ритель	А <sup>Ш</sup> рН, С, моль/л	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Y
	pН	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0*
1 M	$C_U \cdot 10^2$	9.29	9.74	9.65	9.47	9.72	9.78	9.61	9.78	9.53	9.43	9.50	9.74	9.70	9.48	9.27
HClO <sub>4</sub>	$C_{Ge} \cdot 10^2$	4.4	4.25	4.21	4.31	4.37	4.42	4.40	4.40	4.35	4.20	4.33	4.42	4.31	4.21	4.31
	$C_A \cdot 10^2$	3.29	3.26	3.15	3.25	3.19	3.20	3.19	3.15	3.04	3.14	3.18	3.23	3.20	3.17	3.40
	pН	1.20	1.17	1.25	1.15	1.13	1.18	1.21	1.23	1.27	1.31	1.29	1.20	1.26	1.28	1.29
$1 \cdot 10^{-1} M$	$C_U \cdot 10^2$	9.43	9.81	9.44	9.31	9.65	9.72	9.56	9.72	9.45	9.39	9.35	9.67	9.66	9.52	9.33
HClO <sub>4</sub>	$C_{Ge} \cdot 10^2$	4.48	4.32	4.00	4.28	4.42	4.39	4.34	4.36	4.37	4.22	4.21	4.40	4.37	4.18	4.42
	$C_A \cdot 10^2$	3.27	3.18	3.07	3.27	3.15	3.17	3.14	3.07	3.15	3.07	3.13	3.22	3.18	3.17	3.39
	pН	3.06	3.15	3.25	3.04	3.02	3.09	3.23	3.12	3.11	3.18	3.08	3.15	3.10	3.23	3.16
1.10 <sup>-2</sup> M	$C_U \cdot 10^2$	2.23	2.01	1.09	3.45	3.29	2.75	1.02	1.47	2.19	1.37	2.49	1.16	1.42	1.30	1.89
HClO <sub>4</sub>	$C_{Ge} \cdot 10^2$	2.32	1.99	1.05	3.55	3.32	2.66	0.93	2.03	2.29	1.52	3.01	1.14	1.39	1.23	1.55
	$C_A \cdot 10^2$	0.64	0.48	0.35	1.29	1.13	0.91	0.31	0.69	0.84	0.47	0.80	0.35	0.43	0.40	0.49
	pН	3.98	4.04	4.30	4.15	4.12	4.11	4.17	4.15	4.09	4.30	4.40	4.03	4.21	4.17	4.27
1.10 <sup>-3</sup> M HClO <sub>4</sub>	$C_U \cdot 10^3$	1.72	2.34	1.12	1.55	1.73	1.66	0.78	1.12	1.44	0.79	0.56	1.30	1.00	1.06	1.12
	$C_{Ge} \cdot 10^3$	1.67	2.25	1.08	1.57	1.72	1.58	0.77	1.05	1.48	0.78	0.54	1.32	1.11	1.08	0.89
	$C_A \cdot 10^3$	0.55	0.65	0.33	0.53	0.56	0.50	0.23	0.25	0.36	0.25	0.19	0.44	0.32	0.35	0.26
	pН	5.75	5.54	5.87	5.75	5.68	5.75	5.72	5.93	5.26	5.87	5.34	5.67	5.93	6.02	6.05
но	$C_U \cdot 10^5$	2.92	7.46	3.99	4.74	5.19	3.78	2.12	2.02	8.81	2.67	6.57	2.95	1.94	1.82	2.17
П <sub>2</sub> О	$C_{Ge} \cdot 10^5$	2.77	7.55	3.90	4.51	5.21	3.86	2.28	1.99	8.78	2.75	6.62	2.97	2.22	1.75	2.13
	$C_A \cdot 10^5$	1.06	2.02	1.18	1.73	1.99	1.25	0.66	0.72	2.54	0.88	2.39	1.12	0.76	0.70	0.73
1 10 <sup>-3</sup> M	pН	7.26	7.43	7.51	7.68	7.64	7.21	7.06	7.35	7.19	7.32	7.29	7.09	7.15	7.61	7.36
	$C_{\rm U} \cdot 10^{6}$	2.00	3.55	3.98	3.02	2.66	3.31	3.63	1.66	5.01	4.17	3.63	5.25	3.31	1.76	1.61
NaOII	$C_{Ge} \cdot 10^6$	2.82	4.77	3.16	2.24	2.39	2.40	3.98	1.86	3.98	3.80	2.40	4.47	3.80	2.06	1.57
1 10-2 M	pН	11.46	11.66	11.38	11.41	11.46	11.52	11.58	11.60	11.76	11.65	11.76	11.62	11.48	11.69	11.61
I·I0 M NaOU	$C_U \cdot 10^5 \cdot$	1.58	1.58	1.78	1.78	1.37	1.66	1.66	1.70	1.91	1.91	1.66	2.09	1.13	2.05	6.23
NaOH	$C_{Ge} \cdot 10^3 \cdot$	0.63	0.96	0.56	0.24	0.15	0.22	0.18	0.18	0.63	0.16	0.55	0.24	0.12	0.31	0.23
1.10-1.14	pН	12.35	12.42	12.31	12.36	12.37	12.26	12.34	12.36	12.39	12.40	12.31	12.28	12.30	12.42	12.34
I·IU M	$C_U \cdot 10^5$	0.63	1.12	1.41	1.05	0.50	0.96	1.02	1.17	1.41	1.05	1.32	1.12	1.20	1.41	5.80
INAUH	$C_{Ge} \cdot 10^3$	2.24	3.16	2.50	2.82	3.16	2.75	2.00	2.75	2.85	3.02	1.92	2.09	2.63	3.02	4.87
1 M	pН	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**	14.00**
	$C_U \cdot 10^5$	4.45	4.73	5.79	5.19	1.12	9.29	12.5	12.60	6.31	9.55	3.80	7.94	4.96	6.42	7.51
naon	$C_{Ge} \cdot 10^3$	3.97	4.76	2.42	4.21	4.82	5.13	4.84	5.69	6.27	4.65	1.99	4.76	5.03	5.03	4.73

**Таблица 5.35.** Концентрации U(VI), Ge(IV) и A(III) в насыщенных водных растворах  $A^{III}$ (HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O ( $A^{III}$ – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, <u>Tm, Yb, Lu, Y</u>)

\*- рассчитано по концентрации HClO<sub>4</sub> \*\* - рассчитано по концентрации NaOH



Рисунок 5.33. Кривые растворимости ураносиликатов калия, кальция, меди и лантана

Рисунок 5.34. Кривые растворимости ураносиликата, ураногерманата, уранофосфата и ураноарсената лантана

 $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$  связано с их растворимостью следующим соотношением  $S = C_{U}/k = C_{B}/k = C_{A}$  и концентрация урана (VI) в этих растворах в k раз больше растворимости ураносиликатов или ураногерманатов. На основании этого можно считать, что соединения урана с кремнием, германием и различными одно-, двух-и трехвалентными элементами в равной степени способны ограничивать миграцию урана (VI) техногенного происхождения в условиях окружающей среды.

Урановая основа исследуемых в диссертационной работе соединений обусловливает аналогичное влияние кислотности среды не только на растворимость всех ураносиликатов и ураногерманатов, но и на соответствующие производные уранофосфатов и ураноарсенатов. Кривые растворимости всех указанных соединений имеют параболический вид. При этом интервал pH, в котором наблюдается минимальное значение растворимости, определяется природой элемента B<sup>m</sup>. Из Рисунка 5.34, на котором представлены зависимости lgS от pH для урановых соединений лантана, принадлежащих различным рядам, видно, что минимум растворимости ураносиликатов и ураногерманатов по сравнению с аналогичными уранофосфатами и ураноарсенатами, смещен в область более щелочных растворов на 2 – 3 единицы pH. Это обусловлено свойствами кислородсодержащих кислот элементов IV и V групп Периодической системы и, в первую очередь, их

388



Рисунок 5.35. Диаграммы состояния U(VI) (a), B(IV) (б), A(III) (c) в насыщенных водных растворах соединений Gd(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub> nH<sub>2</sub>O (B<sup>IV</sup> – Si, Ge)

способностью диссоциировать в водных растворах. Как уже было отмечено, минимальная растворимость соединений урана наблюдается в интервале pH, в котором одновременно присутствуют ионно-молекулярные формы структурообразующих элементов с минимальным зарядом. Из Рисунка 5.35 видно, что в растворах ураносиликатов и ураногерманатов при pH 8 – 10 преобладают следующие ионно-молекулярные формы урана (VI), кремния (IV), германия (IV) и редкоземельного элемента: UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub><sup>0</sup>, H<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub><sup>0</sup> и A<sup>III</sup>(OH)<sup>2+</sup>, что и обеспечивает минимальное взаимодействие кристаллических соединений с водным раствором в этих условиях. Растворимости ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов весьма несущественно зависит от вида межслоевого атома. Например, в нейтральном растворе при рН 7 для всех исследуемых соединений обоих рядов она изменяется не более чем в два раза. Расчеты показывают, что значения растворимости ураносиликатов и ураногерманатов в этих условиях варьируют в пределах  $(0.87 - 1.6) \cdot 10^{-6}$  моль/л и  $(0.98 - 1.9) \cdot 10^{-6}$  моль/л, соответственно (Таблица 5.36).

Соединение	Растворимость, моль/л	Соединение	Растворимость, моль/л
La(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.0.10-6	La(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{-6}$
Ce(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.6.10-6	Ce(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.4 \cdot 10^{-6}$
Pr(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.6.10-6	Pr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.9 \cdot 10^{-6}$
Nd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.6 \cdot 10^{-6}$	Nd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.6 \cdot 10^{-6}$
Sm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.6.10-6	Sm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.2 \cdot 10^{-6}$
Eu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-6}$	Eu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{-6}$
Gd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$7.3 \cdot 10^{-7}$	Gd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	5.6·10 <sup>-7</sup>
Tb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$9.4 \cdot 10^{-7}$	Tb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	9.8·10 <sup>-7</sup>
Dy(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{-6}$	Dy(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{-6}$
Ho(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.1.10-6	Ho(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-6}$
Er(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.0 \cdot 10^{-6}$	Er(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-6}$
Tm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$8.7 \cdot 10^{-7}$	Tm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{-6}$
Yb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$1.1 \cdot 10^{-6}$	Yb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.5 \cdot 10^{-6}$
Lu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.0.10-6	Lu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.4 \cdot 10^{-6}$
Y(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.2.10-6	Y(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$1.3 \cdot 10^{-6}$

**Таблица 5.36.** Растворимость ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов в водных растворах при рН 7

Обращает на себя внимание, что эти интервалы для обоих рядов соединений перекрываются, а значения растворимости отдельных соединений кремния и германия с аналогичным видом межслоевого атома  $A^{III}$  несущественно отличаются во всем интервале pH (Рисунок 5.34). Близкие значения растворимости ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов свидетельствует о возрастании стабилизирующей роли межслоевыхо атомов в структуре исследуемых соединений с увеличением их степени окисления  $A^{II} - A^{II} - A^{III}$  и хорошо согласуется с общими принципами строения вещества.

Также как и при исследовании всех соединений урана, экспериментальные значения концентраций структурообразующих элементов ураносиликатов и ура-

ногерманатов редкоземельных элементов в насыщенных водных растворах были использованы для расчета констант равновесия и термодинамических функций гетерогенных реакций растворения. Для этого процесс перехода соединений урана в водный раствор был представлен нами уравнением следующего вида:

$$A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O_{(\kappa)} + 3H^+ \leftrightarrow A^{3+} + 3UO_2^{2+} + 3H_2B^{IV}O_4^{2-} + nH_2O,$$
(5.21)

$$K_{s} = a(A^{3+}) \cdot a(UO_{2}^{2+})^{3} \cdot a(H_{2}B^{IV}O_{4}^{2-})^{3} \cdot a(H^{+})^{-3}.$$
(5.22)

Расчетные значения приведены в Таблице 5.37.

Из расчетных данных видно, что константы равновесия реакции (5.21) для ураносиликатов на 2 – 3 порядка ниже, чем соответствующих ураногерманатов. Аналогичная тенденция характерна для всех исследуемых соединений кремния и германия  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$  и обусловлена различными свойствами кремневой и германиевой кислот.

Зависимость значений К<sub>s</sub> от радиуса межслоевого атома имеет вид, типичный для многих соединений редкоземельных элементов с характерным гадолиниевым изломом (Рисунок 5.36). В ураносиликатах и ураногерманатах элементов как цериевой, так и иттриевой подгрупп, значения K<sub>s</sub> сначала несколько возрастают, а затем уменьшаются. При этом минимум данной зависимости приходится на производные лантана, гадолиния и лютеция. Такая закономерность обусловлена строением атомов лантаноидов, являющихся 4f-элементами. Экспериментально установлено и теоретически доказано, что наиболее стабильными являются ионы редкоземельных элементов с электронной конфигурацией внешнего энергетического уровня  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$ , которая характерна для La<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> и Lu<sup>3+</sup>. Это, по всей вероятности, и обусловливает несколько большую устойчивость соответствующих производных в ряду исследуемых соединений. Однако в целом аналогичные свойства всех редкоземельных элементов и близость их радиусов, наряду с одинаковой ураносиликатной и ураногерманатной основой, обеспечивает высокую устойчивость всех соединений состава А<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O в водных растворах и изменение значений К<sub>s</sub> в узком интервале.

Соединение	lgKs	$\Delta_{\rm r} { m G}^{ m o}$ , кДж/моль	$-\Delta_{\rm f} { m G}^{ m o},$ кДж/моль
La(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-53.8\pm0.5$	$307 \pm 11$	$9746 \pm 46$
Ce(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-53.7 \pm 0.6$	$307 \pm 12$	$9738\pm47$
Pr(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-53.1 \pm 0.6$	$303 \pm 12$	$9737\pm47$
Nd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-53.5\pm0.5$	$305 \pm 11$	$9731 \pm 46$
Sm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-54.2 \pm 0.5$	$309 \pm 11$	$9727 \pm 46$
Eu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-53.7\pm0.6$	$307 \pm 12$	$9640 \pm 47$
Gd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-55.9\pm0.7$	$319 \pm 13$	$9734\pm48$
Tb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-54.6\pm0.6$	$312 \pm 12$	$9732 \pm 47$
Dy(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-54.4\pm0.6$	$310 \pm 12$	$9727 \pm 47$
Ho(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-54.1 \pm 0.6$	$309 \pm 12$	$9751 \pm 47$
Er(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-54.0\pm0.6$	$308 \pm 12$	$9735 \pm 47$
Tm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-54.4 \pm 0.6$	$310 \pm 12$	$9737 \pm 47$
Yb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-53.8\pm0.6$	$307 \pm 12$	$9708 \pm 47$
Lu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-54.0\pm0.6$	$308 \pm 12$	$9696 \pm 47$
Y(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$-54.1 \pm 0.6$	$309 \pm 12$	$9753 \pm 47$
La(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-51.4 \pm 0.5$	$293 \pm 11$	$8256 \pm 46$
Ce(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-50.2\pm0.6$	$287 \pm 12$	$8242\pm47$
Pr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-50.3\pm0.6$	$287 \pm 12$	$8245 \pm 47$
Nd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-50.3\pm0.5$	$287 \pm 11$	$8237\pm46$
Sm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-50.3\pm0.5$	$287 \pm 11$	$8229 \pm 46$
Eu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-50.8\pm0.6$	$290 \pm 12$	$8147\pm47$
Gd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-52.0\pm0.7$	$297 \pm 13$	$8236\pm48$
Tb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-51.4 \pm 0.6$	$293 \pm 12$	$8237\pm47$
Dy(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-51.1 \pm 0.6$	291 ± 12	$8232 \pm 47$
Ho(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-51.0 \pm 0.6$	291 ± 12	$8257 \pm 47$
Er(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-51.3 \pm 0.6$	$293 \pm 12$	$8243 \pm 47$
Tm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-51.6 \pm 0.6$	$294 \pm 12$	$8244 \pm 47$
Yb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-51.1 \pm 0.6$	$291 \pm 12$	$8215 \pm 47$
Lu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-51.3 \pm 0.6$	$293 \pm 12$	$8204 \pm 47$
Y(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$-50.8 \pm 0.6$	$290 \pm 12$	$8258 \pm 47$

**Таблица 5.37.** Константы равновесия реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования соединений А<sup>III</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O





Рисунок 5.36. Зависимость  $lgK_S$  от ионного радиуса для ураносиликатов (треугольник) и ураногерманатов (квадрат) d-переходных элементов состава  $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ 

Подводя итог исследованию ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов можно утверждать, что их состояние в водных растворах подчиняется тем же закономерностям, что и аналогичных соединений элементов в степени окисления +1 и +2. При этом наибольшая аналогия проявляется с соединениями d-переходных элементов, ионы которых также как и ионы редкоземельных элементов характеризуются большой химической активностью в водных растворах и склонностью к образованию труднорастворимых гидроксидов в результате взаимодействия соответствующих ионов с водой.

В данной главе проведено исследование более шестидесяти соединений урана с кремнием и германием состава  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$ , где  $A^{k}$  – щелочные, щелочноземельные, d-переходные и редкоземельные элементы. Все соединения получены с использованием предложенных или модифицированных в данной работе методик. При этом пятнадцать ураногерманатов редкоземельных элементов синтезировано и описано впервые.

Ураносиликаты и ураногерманаты, рассмотренные в данной главе, относятся к многочисленной группе соединений, представляющей значительный интерес с точки зрения химической и кристаллографической совместимости элементов в составе кристаллических фаз урана (VI). В этих соединениях уран (VI), кремний (IV) и германий (IV) образуют устойчивые двумерные слои типа  $[HB^{IV}UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$ , которые несут на себе отрицательный заряд и могут быть связаны в трехмерную кристаллическую структуру катионными формами различных элементов. Важную роль в стабилизации образующейся структуры играет степень окисления, размерные параметры и координационные возможности межслоевых атомов. Выполненные нами исследования показали, что в состав соединений  $A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$  в качестве  $A^{k+}$  могут входить практически любые элементы Периодической системы в степени окисления +1, +2 и +3. При этом важны размерные параметры межслоевых атомов. Получение ураносиликатов и ураногерманатов лития (r(Li<sup>+</sup>) = 0.76 Å) и невозможность образования производных бериллия (r(Be<sup>2+</sup>) = 0.45 Å), бора (r(B<sup>3+</sup>) = 0.27 Å), алюминия (r(Al<sup>3+</sup>) = 0.535 Å), галлия (r(Ga<sup>3+</sup>) = 0.62 Å), скандия (r(Sc<sup>3+</sup>) = 0.745 Å) и аналогичных водородных форм позволяют говорить о нижней границе размерных параметров, совпадающей с ионным радиусом лития. В то же время нет каких-либо верхних ограничений размеров межслоевых атомов, о чем свидетельствует получение ураносиликата и ураногерманата цезия (r(Cs<sup>+</sup>) = 1.67 Å), радиус которого имеет наибольшее значение среди элементов, проявляющих указанные степени окисления. Координационные возможности межслоевых элементов при этом имеют второстепенное значение, поскольку они могут быть реализованы как посредством образования связей с атомами кислорода слоя, так и за счет координационного взаимодействия с молекулами воды.

Аналогичная ураносиликатная и ураногерманатная основа обусловливает общие закономерности изменения химической устойчивости всех исследуемых соединений с элементами в степени окисления +1, +2 и +3. Среди многообразия факторов, влияющих на состояние ураносиликатов и ураногерманатов в гетерогенных водно-солевых системах, наибольшее значение имеет кислотность среды. Величина pH водных растворов определяет кислотно-основные интервалы существования исследуемых соединений, обусловливает разрушение кристаллической структуры и конверсию в соединения вторичного происхождения, определяет растворимость ураносиликатов и ураногерманатов, а также ионно-молекулярные формы существования структурообразующих элементов.

Все соединения состава A<sup>k</sup>(HB<sup>IV</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O химически устойчивы и сохраняют свою структуру в гетерогенных водно-солевых системах в широком кислотно-основном интервале. При этом исследованные ураносиликаты и ураногерманаты по характеру взаимодействия с водными растворами могут быть разделены на две группы. В одну группу следует отнести соединения щелочных и щелочноземельных элементов, в другую группу – производные d- и f-переходных элементов. Ураносиликаты и ураногерманаты внутри каждой группы характеризуются наиболее близкими кислотно-основными интервалами существования и аналогичными продуктами конверсии, как в кислой, так и в щелочной среде. Соединения щелочных и щелочноземельных элементов более устойчивы к воздействию агрессивных водных сред и сохраняют свою структуру в интервале рН от 3 – 4 до 12 – 14. В кислых средах их структура разрушается с образованием менее растворимого SiO<sub>2(ам)</sub> или GeO<sub>2(к)</sub>. В щелочных средах они конвертируют в диуранаты соответствующих щелочных или щелочноземельных элементов. В отличие от соединений первой группы производные d-переходных и редкоземельных элементов устойчивы в более узком интервале рН. Соединения вторичного происхождения в твердых фазах появляются уже в нейтральных и слабощелочных средах и при рН 10 - 11 они полностью конвертируют в смесь  $A^{k}(OH)_{k}$  и Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Причина такого различия в устойчивости соединений рассматриваемых групп заключается в значительной инертности ионов щелочных и щелочноземельных элементов в водных растворах и химической активности ионов d- и f-переходных элементов, склонных к гидролизу и образованию труднорастворимых соединений. Для обеих групп соединений характерна большая устойчивость ураносиликатов, чем ураногерманатов с аналогичной природой межслоевого атома.

Кислотность среды также оказывает существенное влияние на растворимость исследуемых соединений  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$  и ионно-молекулярные формы существования структурообразующих элементов в водных растворах. В зависимости от pH величина растворимости ураносиликатов и ураногерманатов изменяется на несколько порядков от  $10^{-7} - 10^{-6}$  моль/л в слабощелочных растворах (pH 8 – 10) до  $10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л в слабокислых (pH 3 – 4) и сильнощелочных средах (pH 11 – 14). При одинаковой кислотности растворимость соединений  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}\cdot nH_{2}O$  в зависимости от природы  $A^{k}$  изменяется в гораздо меньшей степени. Эта разница для соединений щелочных и щелочноземельных элементов с одинаковым значением k не превышает 1 – 2 порядков. Растворимость ураносиликатов и ураногерменатов в ряду d-переходных и редкоземельных элементов при одинаковой кислотности изменяется менее чем в 2 – 3 раза. Независимо от вида межслоевого атома растворимость соединений кремния  $A^{k}(HSiUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  при одинаковых условиях ниже, чем соответствующих соединений германия  $A^{k}(HGeUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ .

На основании проведенных исследований рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения 64-х ураносиликатов и ураногерманатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов, для 62 из них эти данные получены впервые. На основе расчетных констант с использованием предложенного в данной работе физико-химического описания было проведено моделирование состояния исследуемых соединений в водных растворах в широком интервале кислотности среды. Полученные диаграммы состояния водных растворов и твердых фаз, кривые растворимости и термодинамические расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают изложенные закономерности процессов конверсии и растворения.

#### ГЛАВА 6

### СОСТОЯНИЕ УРАНОБОРАТОВ В НАСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Данная глава посвящена исследованию возможности синтеза ураноборатов различных элементов и изучению их химической устойчивости в водных растворах. Вопрос о существовании ураноборатов имеет принципиальное значение при обсуждении химической совместимости урана с различными элементами Периодической системы и до настоящего времени остается открытым. Получение ураноборатов позволит исследовать и установить кристаллохимические границы существования соединений состава  $xA^kO_{k/2} \cdot yB^mO_{m/2} \cdot zUO_3 \cdot nH_2O$  с точки зрения возможного участия различных атомов В<sup>т</sup> в формировании структуры. При этом большое сечение поглощения ядер атомов бора и использование различных соединений бора в качестве замедлителя нейтронов при аварийных ситуациях на атомных реакторах обусловливает практическую необходимость получения и исследования ураноборатов различных элементов. Немаловажным является использование боратных стекол для иммобилизации отработанного ядерного топлива. Несмотря на очевидную научную и практическую значимость, синтезу и изучению соединений урана с бором посвящено лишь несколько публикаций, которые появились в научной литературе в конце XX столетия [271, 272, 273, 275, 277]. В этих работах показана возможность получения различных по составу ураноборатов, представлены методики синтеза и расшифрована структура некоторых из исследуемых соединений. B тоже ограниченное время такое весьма количество экспериментального материала не дает ответ на принципиальный вопрос, возможно ли образование ряда индивидуальных кристаллических соединений урана, бора и различных элементов Периодической системы или существование ураноборатов ограничивается лишь получением отдельных кристаллических фаз
различного состава и строения. В литературе отсутствуют и какие-либо сведения о химической устойчивости ураноборатов и их состоянии в водных растворах.

В этой связи в диссертационной работе представлены результаты исследования ураноборатов ряда щелочных элементов и изучены их физикохимические свойства. Результаты исследования представлены в двух разделах. В первом разделе обсуждается возможность получения, особенности формирования и строение исследуемых соединений бора и урана. Во втором разделе приведены экспериментальные данные о состоянии полученных ураноборатов в водных растворах.

# 6.1. Особенности формирования и строение ураноборатов

В данном разделе изложена информация об ураноборатах лития, натрия, калия, рубидия, цезия и кальция. Синтез проводили по методикам, подробно изложенным в разделе 2.1.5. Результаты химического анализа образцов синтезированных ураноборатов представлены в Таблице 6.1. Они свидетельствуют о том, что все полученные соединения бора и урана являются формульными аналогами и их состав соответствует общей формуле A<sup>k</sup>(BUO<sub>5</sub>)<sub>k</sub>.

Таблица 6.1. Химический	состав полученных о	образцов ураноборатов.	$A^{\kappa}(BUO_5)_k$
$(A^k - Li, Na, K, Rb, Cs, Ca)$	-		

1.

Соединение	$A_2^{I}O, A^{II}O, \%$		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %		UO <sub>3</sub> , %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	ВЫЧ.
LiBUO <sub>5</sub>	4.3	4.4	10.4	10.4	85.1	85.2
NaBUO <sub>5</sub>	8.6	8.8	9.8	9.9	81.3	81.3
KBUO <sub>5</sub>	12.7	12.8	9.6	9.5	77.6	77.7
RbBUO <sub>5</sub>	22.5	22.6	8.2	8.4	69.0	69.0
CsBUO <sub>5</sub>	30.3	30.5	7.4	7.5	61.8	61.9
Ca(BUO <sub>5</sub> )	7.9	8.0	9.8	10.0	82.0	82.0

С целью изучения строения полученных ураноборатов щелочных элементов было проведено их рентгенографическое и ИК спектроскопическое исследование. Рентгенографические характеристики исследуемых соединений представлены в Таблице 6.2. Рентгенограммы всех синтезированных ураноборатов для сравнения приведены на Рисунке 6.1. Из полученных данных следует, что все соединения

$\Delta n$ , $n$ ,									
d <sub>экс.</sub> ,Å	I,%	d <sub>экс.</sub> ,Å	I,%	d <sub>экс.</sub> ,Å	I,%	d <sub>экс.</sub> ,Å	I,%	d <sub>экс.</sub> ,Å	I,%
				LiB	UO <sub>5</sub>				
5.583	100	3.575	13	2.645	1	2.300	14	1.856	7
5.286	9	3.298	25	2.585	2	2.186	27	1.830	5
4.935	18	3.088	8	2.562	2	2.073	4	1.686	5
4.471	7	2.981	8	2.505	4	2.021	4	1.658	8
4.127	10	2.749	12	2.455	7	1.961	6	1.644	8
3.834	21	2.691	7	2.329	6	1.891	11	1.625	6
				NaB	UO <sub>5</sub>				
5.770	100	3.408	37	2.580	27	2.103	6	1.784	3
5.354	21	3.036	13	2.493	13	2.086	8	1.769	9
5.079	12	2.948	12	2.384	2	1.976	8	1.733	7
4.219	17	2.888	8	2.288	17	1.926	2	1.716	8
4.079	25	2.844	5	2.245	22	1.879	17	1.695	10
3.927	26	2.778	10	2.134	4	1.828	15	1.665	9
				KB	UO <sub>5</sub>				
6.201	100	3.599	28	2.749	23	2.426	10	1.952	27
4.433	10	3.101	13	2.592	7	2.405	14	1.818	20
4.202	27	2.997	17	2.532	9	2.013	8		
				RbB	UO <sub>5</sub>				
6.067	100	3.048	100	2.209	7	1.895	5	1.527	11
4.230	17	2.856	20	2.178	9	1.841	17	1.503	7
3.794	15	2.491	7	2.036	22	1.781	20	1.441	6
3.520	12	2.458	10	1.965	12	1.722	10		
3.132	11	2.270	6	1.918	5	1.660	20		
				CsB	UO <sub>5</sub>				
6.440	100	3.215	100	2.592	5	1.931	11	1.605	24
3.934	9	3.100	13	2.151	18	1.881	15	1.579	7
3.708	57	3.018	16	2.036	10	1.855	6		
3.619	16	2.912	6	1.977	6	1.737	12		
Ca(BUO <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>									
5.791	100	3.351	100	2.69	47	2.008	33	1.836	36
5.185	10	3.302	34	2.648	80	1.981	38	1.809	35
4.659	15	3.192	100	2.603	35	1.945	30	1.778	15
4.152	84	3.132	65	2.433	20	1.931	21	1.768	25
3.44	100	2.903	30	2.078	25	1.881	25	1.725	32

**Таблица 6.2.** Рентгенографические характеристики соединений  $A^{k}(BUO_{5})_{k}$  ( $A^{k}$  – Li, Na, K, Rb, Cs, Ca)

ряда A<sup>I</sup>BUO<sub>5</sub> являются фазовыми аналогами и их кристаллическая структура имеет отчетливо выраженный слоистый мотив. Об этом свидетельствует наличие интенсивных максимумов отражения в области малых углов 20 на рентгенограммах исследуемых соединений. Для определения параметров элементарных ячеек ураноборатов щелочных элементов было выполнено аналитическое индицирование рентгенографических данных с использованием



результатов рентгеноструктурного анализа известных производных лития и натрия [46, 272, 273]. Результаты индицирования представлены в Таблице 6.3.

ураноборатов Фазовая аналогия щелочных элементов И близость вычисленных и литературных параметров элементарных ячеек позволяют распространить известную структурную информацию о производных лития и натрия [272, 273] на весь ряд соединений щелочных элементов. В соответствии с результатами проведенных исследований можно утверждать, что основу кристаллической структуры ураноборатов щелочных элементов составляют слои [BUO<sub>5</sub>]<sub>2∞</sub><sup>6-</sup>. Они образованы пентагональными бипирамидами вида UO<sub>7</sub>. соединенными между собой по общему ребру в бесконечные цепи, и треугольниками ВО<sub>3</sub>, сочленяющими цепи в двумерные слои (Рисунок 6.2).

$M(DOO5)_k(M)$	L1, INa, IX, IXO, CS	, Cu)		
Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β, °
LiBUO <sub>5</sub> [272]	5.767(2)	10.574(3)	6.835(2)	105.0
LiBUO <sub>5</sub>	5.769(2)	10.578(4)	6.828(3)	105.0(3)
NaBUO <sub>5</sub> [273]	10.712(3)	5.780(1)	6.862(2)	_
NaBUO <sub>5</sub>	10.705(2)	5.778(1)	6.862(1)	_
KBUO <sub>5</sub>	6.243(4)	10.734(5)	6.818(3)	96.4(4)
RbBUO <sub>5</sub>	6.180(2)	10.561(5)	6.916(3)	99.9(5)
CsBUO <sub>5</sub>	6.549(8)	10.850(9)	6.811(7)	101.8(2)
Ca(BUO <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> [271]	16.512(3)	8.169(2)	6.582(1)	97.0(0)

**Таблица 6.3.** Параметры элементарных ячеек соединений с общей формулой  $A^{k}(BUO_{5})_{k}$  ( $A^{k}$  – Li, Na, K, Rb, Cs, Ca)



**Рисунок 6.2.** Кристаллическая структура NaBUO<sub>5</sub> [273] о – атомы натрия, темно серые полиэдры – ВО<sub>3</sub>, светло серые полиэдры UO<sub>7</sub>

Аксиальные связи в урановом полиэдре укорочены и направлены в межслоевое пространство. В этом пространстве находятся атомы щелочного элемента, координационный полиэдр которых образован атомами кислорода слоя. Строение исследуемых соединений отличается лишь взаимным расположением слоев  $[BUO_5]_{2\infty}^{\delta-}$  друг относительно друга. В случае ураноборатов лития, калия, рубидия и цезия элементарная ячейка имеет моноклинное искажение, в то время как для производного натрия характерна более высокая ромбическая сингония. Это связано с октаэдрическим окружением межслоевого катиона в ураноборате натрия, которое обусловливает расположение идентичных слоев друг под другом без смещения в каком-либо направлении.

Уранобораты щелочных элементов являются не только формульными и кристаллографическими, но и функциональными аналогами. Об этом

свидетельствуют результаты ИК спектроскопического исследования, которые дают весьма полное представление о функциональном составе безводных ураноборатов щелочных элементов (Рисунок 6.3). Анализ полученных ИК спектров соединений  $A^{I}BUO_{5}$  ( $A^{I} - Li$ , Na, K, Rb, Cs) указывает на их подобие по форме и интенсивности полос поглощения, что свидетельствует об аналогичном строении соединений на функциональном уровне.



Рисунок 6.3. ИК спектры ураноборатов LiBUO<sub>5</sub> (a); NaBUO<sub>5</sub> (б); KBUO<sub>5</sub> (в); RbBUO<sub>5</sub> ( $\Gamma$ ); CsBUO<sub>5</sub> (д)

Отнесение полос в спектрах ураноборатов щелочных элементов приведено в Таблице 6.4. В ИК спектрах всех исследуемых соединений можно выделить колебания, соответствующие координационным полиэдрам бора и урана. Полосы поглощения координационных полиэдров межслоевых атомов A<sup>k</sup> не активны в исследуемом диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см<sup>-1</sup> вследствие существенно-

Отнесение	LiBUO <sub>5</sub>	NaBUO <sub>5</sub>	KBUO <sub>5</sub>	RbBUO <sub>5</sub>	CsBUO <sub>5</sub>
полос					
	1388.0 пл	1390.0 пл	1388.0 пл	1384.0 пл	1384.0 пл
$v_{as}(B-O)$	1303.7 c	1326.8 c	1304.9 c	1312.7 c	1356.0 c
		1297.5 c			1312.3 c
		1213.0 cp	1215.6 cp	1212.3 сл	1216.2 cp
$v_{s}(B-O)$	1169.9 c			1170.6 пл	1174.1 c
	1155.8 c	1151.6 c	1150.3 c	1154.8 c	1142.3 c
	969.4 cp	966.2 cp	963.0 cp	964.7 cp	962.3 cp
				244.6	
2	938.5 cp			944.6 cp	899.0 c
$v_{as}(UO_2^{2+})$	919.9 cp			918.6 cp	
	892.2 cp	899.0 c	899.0 c	897.7 пл	
$\pi(\mathrm{BO_3}^{3-})$	865.6 c	852.4 c	852.4 c	840.5 c	834.7 c
$\nu_{s}(UO_{7})$	772.7 сл	783.0 cp			782.6 cp
	720.0 c	713.2 cp	735.4 c	739.6 c	737.0 ср
$\delta_d(O-B-O)$	692.3 c	687.5 c	709.7 c	718.0 c	710.0 c
				666.6 сл	665.6 cp
	638.0 c	642.2 c	649.3 c	643.8 cp	642.5 c
			601.7 сл	611.3 сл	568.9 cp

Таблица 6.4. Отнесение полос в ИК спектрах безводных ураноборатов щелочных элементов

Обозначения: с - сильная, ср - средняя, сл - слабая, пл - плечо.

го ионного характера связи А<sup>I</sup> – О [39, 83].

Согласно структурным данным [272, 273] координационным полиэдром бора является треугольник BO<sub>3</sub>. В области 1290 – 1390 см<sup>-1</sup> и 1140 – 1220 см<sup>-1</sup> находятся интенсивные полосы поглощения, отвечающие антисимметричным валентным колебаниям В – О и симметричным колебаниям В – О в треугольнике BO<sub>3</sub>, соответственно [83]. Полоса при 850 см<sup>-1</sup> отнесена нами на основании литературных данных к  $\pi$ (BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>), что соответствует нормальным колебаниям, в которых атом бора выходит из плоскости треугольника BO<sub>3</sub>.

Координационный собой представляет многогранник урана пентагональную бипирамиду [272, 273]. На ИК спектрах ураноборатов щелочных элементов валентным антисимметричным колебаниям уранильной группировки соответствуют полосы при 900 см<sup>-1</sup> [83]. Форма полосы поглощения позволяет судить о степени отклонения уранильной группировки от линейной и равноплечной конфигурации. Так, полоса v<sub>as</sub> в спектре уранобората натрия имеет перегибов. симметричный вил без каких-либо явно выраженных что

свидетельствует о линейности и равноплечности О. ... О. Действительно, в соответствие с рентгеноструктурными данными длины связей U…O равны 1.807 и 1.804 Å, а валентный угол О…U…O составляет 179.2°[273]. Наличие перегибов в случае производных лития и рубидия свидетельствует об искажении уранильной группировки в кристаллической структуре. Полученные результаты также хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа для LiBUO<sub>5</sub> [272], из которых следует, что длины связей U···O неодинаковы и равны 1.786 и 1.800 Å, а валентный угол О<u>···</u>U<u>···</u>O составляет 176.6°. Наряду с колебаниями v<sub>as</sub> в спектре ураноборатов щелочных элементов наблюдаются симметричные валентные v<sub>s</sub> U-О в пентагональной колебания связей бипирамиде UO<sub>7</sub>, которые представлены серией полос слабой интенсивности в области 700 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют 0 существовании ряда ураноборатов щелочных элементов, которые являются полными формульными, рентгенографическими и функциональными аналогами. Структурное подобие ураноборатов наблюдается для весьма широкого интервала ионных радиусов межслоевых атомов по Шеннону от 0.76 Å для  $Li^+$  до 1.67 Å для Cs<sup>+</sup> [124]. В этот интервал попадают радиусы практически всех элементов Периодической системы, способных образовывать катионные формы. С точки зрения размерных факторов это делает возможным получение ураноборатов с любыми по размерам катионными формами межслоевых атомов, попадающими в указанный интервал радиусов. В тоже время уже в ряду щелочноземельных элементов получением формульных, возникают сложности с кристаллографических и функциональных аналогов. Несмотря на то, что ураноборат кальция по своему составу относится к ряду соединений с общей формулой A<sup>k</sup>(BUO<sub>5</sub>)<sub>k</sub>, его структура отличается от полученных в данной работе ураноборатов щелочных элементов. Он имеет псевдослоистое строение, в котором атом кальция занимает не межслоевое пространство, а входит в состав слоя [Ca(BUO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2∞</sub><sup>0</sup> [271]. Меньший по размеру атом магния и вовсе образует кристаллическую фазу MgB<sub>2</sub>UO<sub>7</sub> по составу и строению отличную ОТ

производных щелочных элементов и кальция [275]. Известный в литературе ураноборат никеля характеризуется еще более сложным составом Ni<sub>7</sub>B<sub>4</sub>UO<sub>16</sub> и не принадлежит к ряду соединений A<sup>k</sup>(BUO<sub>5</sub>)<sub>k</sub> [277]. Все это свидетельствует о том, уранобораты рассматриваемого ряда так представительны что не И уранофосфаты, многочисленны, как ураноарсенаты, уранованадаты, ураносиликаты и ураногерманаты, а их структура, по всей вероятности, менее устойчива по сравнению с кристаллическими фазами урана (VI) и элементов IV и V групп Периодической системы. Исследование состояния ураноборатов в водных растворах позволит подтвердить или опровергнуть гипотезу о меньшей устойчивости ураноборатов.

#### 6.2. Состояние ураноборатов в водных растворах

Исследование состояния ураноборатов в водных растворах проводили по той же схеме, что и изучение других соединений урана. В ходе эксперимента контролировали кинетику процесса растворения путем измерения рН водного раствора в течение длительного периода времени. После установления равновесия в системе жидкую и твердую фазы разделяли и тщательно изучали с использованием комплекса различных методов, представленных в главе 2. Для идентификации твердых веществ, присутствующих в равновесной системе, использовали метод рентгенографии и обширную базу данных индивидуальных кристаллических соединений, дополненную результатами наших исследований, представленных в предыдущих разделах. С целью получения наиболее полной информации о состоянии гетерогенных систем ураноборатов, определяли содержание урана и бора в насыщенных водных растворах [146, 147, 160]. В работе также проводили всесторонний анализ состояния водно-солевых растворов ураноборатов посредством моделирования гетерогенных с систем использованием предложенного в главе 2 физико-химического описания. Весь комплекс проведенных исследований свидетельствует о том, что уранобораты неустойчивы в водной фазе и их структура разрушается при контакте с

растворами во всем интервале кислотности. При этом процесс растворения ураноборатов и их конверсия в соединения вторичного происхождения не является мгновенными и происходят в течение достаточного длительного периода времени 5 – 10 суток (Рисунок 6.4).



**Рисунок 6.4.** Изменение pH водных растворов в системах «NaBUO<sub>5(к)</sub> – водный раствор» во времени: для  $10^{-2}$  M HClO<sub>4</sub> (1),  $10^{-3}$  M HClO<sub>4</sub> (2),  $10^{-4}$  M HClO<sub>4</sub> (3), H<sub>2</sub>O (4),  $10^{-4}$ M NaOH (5),  $10^{-3}$ M NaOH (6),  $10^{-2}$ M NaOH (7),  $10^{-1}$ M NaOH (8)

В кислых, нейтральных и слабощелочных растворах уранобораты конвертируют в гидратированный оксид урана (VI):

$$A^{1}BUO_{5(\kappa)} + H^{+} + 3.25H_{2}O \rightarrow A^{+} + UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{(\kappa)} + H_{3}BO_{3}.$$
(6.1)

Рентгенограммы донных фаз всех исследуемых гетерогенных систем в этих условиях идентичны. На Рисунке 6.5 в качестве примера представлены результаты рентгенографического исследования твердых фаз в гетерогенной системе, полученной взаимодействием NaBUO<sub>5</sub> с водными растворами при различной кислотности среды. Из рисунка видно, что в водных растворах происходит полное разрушение структуры ураноборатов щелочных элементов и при pH < 9.5 наблюдается появление максимумов отражения, соответствующих хорошо сформированной кристаллической фазе гидратированного оксида урана (VI) (Рисунок 6.5). В пользу конверсии ураноборатов и протекания реакции



**Рисунок 6.5.** Рентгенограмма донной фазы системы «NaBUO<sub>5(к)</sub> – водный раствор» (а, в, д, з – наши результаты; б, г, е, ж –литературные данные [96, 53, 273])

(6.1) свидетельствует и существенное увеличение рН в процессе взаимодействия ураноборатов водными растворами С при установлении равновесия В гетерогенной (Рисунок 6.4). системе Результаты химического анализа насыщенных также подтверждают водных растворов неустойчивость ураноборатов в водных растворах. В Таблице 6.5 приведены экспериментально определенные концентрации урана (VI) и бора (III) в гетерогенных водно-солевых системах ураноборатов щелочных элементов. Из представленных данных видно, элементов, что концентрации образующих структуру ураноборатов, не соответствуют стехиометрии соединений и существенно различаются в широком интервале кислотности. При этом концентрация бора в насыщенных водных растворах не изменяется в зависимости от pH, а его количество в растворе равно содержанию бора в фазе исследуемого кристаллического соединения. Все представленные экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о неустойчивости ураноборатов, разрушении их структуры и образовании в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах наиболее гидратированного оксида урана (VI), являющегося синтетическим аналогом минерала скупита.

В сильнощелочных средах при pH > 11 в результате разрушения структуры ураноборатов в гетерогенной системе образуются диуранаты соответствующих элементов по реакции:

 $2A^{I}BUO_{5(\kappa)} + 3H_2O + 2OH^- \rightarrow A^{I}_2U_2O_{7(\kappa)} + 2B(OH)_4^-.$  (6.2)

Их образование также установлено методом рентгенографического анализа равновесных твердых фаз (Рисунок 6.5) и подтверждено результатами анализа насыщенных водных растворов (Таблица 6.5).

В промежуточном интервале щелочности при pH от 9.5 до 11 уранобораты лития, натрия, калия, рубидия и цезия разрушаются с образованием сложно идентифицируемых соединений, рентгенографические характеристики которых могут существенно изменяться от природы A<sup>I</sup>. Качественный анализ этих соединений затрудняется паллиативностью системы урана (VI) со щелочными элементами, отсутствием надежных данных о многих кристаллических фазах и

раство-	$A^{I}$					
ритель	рН, С,моль/я	Li	Na	K	Rb	Cs
	pH	4.96	4.38	4.22	4.56	4.68
1·10 <sup>-2</sup> M	$C_{\rm U} \cdot 10^3$	$0.42 \pm 0.02$	$3.83 \pm 0.21$	$4.30 \pm 0.19$	$0.74 \pm 0.04$	$0.94 \pm 0.06$
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	$5.72 \pm 0.26$	$5.32 \pm 0.27$	$5.31 \pm 0.29$	$4.75 \pm 0.27$	$4.28 \pm 0.25$
	pН	7.24	6.83	7.22	6.96	7.15
1·10 <sup>-3</sup> M	$C_{\rm U}$ ·10 <sup>6</sup>	$1.75 \pm 0.07$	$2.52 \pm 0.11$	$1.38 \pm 0.09$	$1.62 \pm 0.07$	$1.84 \pm 0.08$
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	$5.81 \pm 0.34$	$5.45 \pm 0.34$	$5.38 \pm 0.32$	$4.78 \pm 0.28$	$4.31 \pm 0.27$
	pН	8.80	9.20	8.94	9.12	9.01
1·10 <sup>-4</sup> M	$C_{\rm U} \cdot 10^6$	$1.83 \pm 0.09$	$2.05 \pm 0.10$	$1.78 \pm 0.09$	$1.98 \pm 0.08$	$2.05 \pm 0.08$
HClO <sub>4</sub>	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	$5.75 \pm 0.32$	$5.63 \pm 0.31$	$5.41 \pm 0.29$	$4.65 \pm 0.26$	$4.25 \pm 0.26$
	pН	9.23	9.25	8.97	9.21	9.15
$H_2O$	$C_{\rm U} \cdot 10^6$	$2.05 \pm 0.07$	$1.66 \pm 0.09$	$2.14 \pm 0.12$	$2.28 \pm 0.10$	$2.54 \pm 0.11$
	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	$5.68 \pm 0.35$	$5.42 \pm 0.30$	$5.35 \pm 0.34$	$4.73 \pm 0.26$	$4.27 \pm 0.27$
	pН	9.52	9.33	9.18	9.32	9.41
$1 \cdot 10^{-4} M$	$C_{\rm U} \cdot 10^{6}$	$3.53 \pm 0.12$	$1.83 \pm 0.08$	$2.83 \pm 0.11$	$2.74 \pm 0.16$	$2.78 \pm 0.17$
A <sup>I</sup> OH	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	$5.90 \pm 0.28$	$5.52 \pm 0.32$	$5.39 \pm 0.30$	$4.58 \pm 0.23$	$4.29\pm0.26$
	pН	9.92	10.60	9.88	10.21	10.05
1·10 <sup>-3</sup> M	$C_{\rm U} \cdot 10^5$	$1.49 \pm 0.08$	$1.49 \pm 0.08$	$1.54 \pm 0.09$	$2.07\pm0.09$	$2.27 \pm 0.11$
A <sup>I</sup> OH	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	$5.85 \pm 0.31$	$5.56 \pm 0.32$	$5.33 \pm 0.29$	$4.61 \pm 0.29$	$4.30 \pm 0.33$
	pН	11.70	11.90	11.80	11.75	11.87
$1.10^{-2} M$	$C_U \cdot 10^5$	$1.90 \pm 0.10$	$1.74 \pm 0.08$	$2.13 \pm 0.10$	$2.85 \pm 0.10$	$2.98 \pm 0.11$
A <sup>I</sup> OH	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	$5.78 \pm 0.28$	$5.49 \pm 0.35$	$5.37 \pm 0.34$	$4.78\pm0.28$	$4.28\pm0.24$
	pH	12.38	12.35	12.95	12.64	12.45
$1.10^{-1}$ M	$C_U \cdot 10^5$	$2.45 \pm 0.12$	$1.28 \pm 0.06$	$3.25 \pm 0.16$	$2.95 \pm 0.14$	$3.42 \pm 0.16$
A <sup>I</sup> OH	$C_{\rm B} \cdot 10^3$	$5.93 \pm 0.40$	$5.08 \pm 0.28$	$5.33 \pm 0.32$	$4.80 \pm 0.29$	$4.30 \pm 0.30$

Таблица 6.5. Концентрации U(VI) и B(III) в насыщенных водных растворах  $A^{I}BUO_{5}$  [ $A^{I}$  – Li, Na, K, Rb, Cs] (25°C)

образованием в ряде случаев соединений низкой степени кристалличности. Однако в целом можно утверждать, что в этих условиях образуются уранаты щелочных элементов, состав и структура которых зависит от размерных параметров  $A^{I}$ . Так, при деструкции уранобората натрия в интервале pH 9.5 – 11 образуется кристаллическая фаза, которая может быть идентифицирована как смесь двух компонентов – гидратированного оксида урана (VI) и диураната натрия (Рисунок 6.5(д, е, ж)).

Все полученные экспериментальные данные согласуются с результатами моделирования состояния ураноборатов щелочных элементов в водных растворах и термодинамического анализа соответствующих гипотетических гетерогенных систем. Теоретическое исследование было выполнено с использованием известных в литературе сведений о стандартных функциях Гиббса и энтальпиях образования ураноборатов щелочных элементов [39, 41, 42, 47, 200]. Проведенные расчеты полностью подтверждают конверсию ураноборатов в водных растворах в такие соединения, как  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  и  $A^IU_2O_7$  (Таблица 6.6).

Соединение	К	$\Delta_{ m r} { m G}^{ m o},$ кДж/моль	$\Delta_{ m r} { m H}^{ m o},$ кДж/моль			
$A^{I}BUO_{5(\kappa)} + H^{+} + 3.25H_{2}O \rightarrow A^{+} + UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O_{(\kappa)} + H_{3}BO_{3}$						
LiBUO <sub>5</sub>	$2.0 \cdot 10^{6}$	-36.0	-46.8			
NaBUO <sub>5</sub>	$1.8 \cdot 10^5$	-30.0	-23.7			
KBUO <sub>5</sub>	$7.9 \cdot 10^2$	-16.5	-3.5			
RbBUO <sub>5</sub>	$2.5 \cdot 10^4$	-25.0	-4.4			
CsBUO <sub>5</sub>	$1.5 \cdot 10^5$	-29.5	-15.3			
$2A^{I}BUO_{5(\kappa)} + 3H_{2}O + 2OH^{-} \rightarrow A^{I}_{2}U_{2}O_{7(\kappa)} + 2B(OH)_{4}^{-}$						
NaBUO <sub>5</sub>	$8.7 \cdot 10^2$	-16.8	-58.5			
$A^{I}BUO_{5(\kappa)}+3H^{+} \rightarrow A^{+} + UO_{2}^{2+} + H_{3}BO_{3}$						
LiBUO <sub>5</sub>	$4.9 \cdot 10^{11}$	-66.7	-97			
NaBUO <sub>5</sub>	$4.4 \cdot 10^{10}$	-60.8	-74			
KBUO <sub>5</sub>	$2.0 \cdot 10^8$	-47.3	-54			
RbBUO <sub>5</sub>	$6.0 \cdot 10^9$	-55.8	-55			
CsBUO <sub>5</sub>	$3.6 \cdot 10^{10}$	-60.3	-66			

Таблица 6.6. Константы равновесия, стандартные функции Гиббса и стандартные энтальпии реакций растворения и конверсии ураноборатов

Большие отрицательные значения  $\Delta_r G^o$  и  $\Delta_r H^o$  реакций (6.1 – 6.2), представленные в Таблице 6.6, свидетельствует о самопроизвольном и экзотермическом протекании конверсии ураноборатов в водных растворах в стандартных условиях.

Известные термодинамические данные позволили вычислить константы равновесия гетерогенных реакций растворения A<sup>I</sup>BUO<sub>5</sub> в водных растворах (6.3) и провести более глубокий анализ причин химической неустойчивости ураноборатов.

$$A^{I}BUO_{5(\kappa)} + 3H^{+} \rightarrow A^{+} + UO_{2}^{2+} + H_{3}BO_{3};$$
 (6.3)

$$K_{S} = a(A^{+}) \cdot a(UO_{2}^{2^{+}}) \cdot a(H_{3}BO_{3}) \cdot a(H^{+})^{3}.$$
(6.4)

Расчетные значения констант и другие термодинамические характеристики реакции (6.3) приведены в Таблице 6.6. Из представленных данных видно, что большие константы равновесия имеют достаточно значения, которые обусловливают хорошую растворимость ураноборатов в водных растворах. В пользу самопроизвольного протекания реакции растворения (6.3) в стандартных условиях свидетельствуют и достаточно большие отрицательные значения  $\Delta_r G^{\circ}$ . При этом процесс растворения является экзотермическим и его протекание не требует каких-либо затрат энергии. В целом на основании термодинамического хорошую растворимость анализа реакции (6.3)можно прогнозировать ураноборатов в водных растворах.

Теоретические кривые растворимости ураноборатов, вычисленные в предположении сохранения структуры исследуемых соединений в водных растворах, подтверждают значительную растворимость  $A^{I}BUO_{5}$ . Из Рисунка 6.6 видно, что прогнозируемая минимальная растворимость ураноборатов находится на уровне концентраций  $10^{-3}$  моль/л, что существенно превышает растворимость соединений урана, структура которых стабильна в исследуемом интервале кислотности. Меньшая растворимость гидратированного оксида урана и уранатов щелочных элементов и являются причиной разрушения ураноборатов в водных растворах. Хорошая растворимость ураноборатов в водных растворах.



**Рисунок 6.6.** Расчетные кривые растворимости NaBUO<sub>5</sub>, UO<sub>3</sub>·2.25H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (расчет проведен без учета конверсии)

вероятности, вызвана координационной ненасыщенностью атома бора в структуре A<sup>I</sup>BUO<sub>5</sub> и стремлением реализовать максимально возможное координационное число посредством молекул растворителя.

Рисунке 6.7 представлены результаты моделирования Ha состояния ураноборатов в водных растворах, проведенные с учетом возможности образования в исследуемых гетерогенных системах различных фаз, обогащенных ураном. Они также подтверждают полное разрушение структуры ураноборатов и  $A^{1}_{2}U_{2}O_{7}$ . образование В гетерогенной системе  $UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O$ И Ионномолекулярный состав насыщенных водных растворов полученных соединений мало отличается от состава соответствующих растворов исследованных ранее соединений урана (VI) с элементами IV и V групп Периодической системы (Рисунок 6.8). Уран (VI) в этих растворах также присутствует в виде различных ионно-молекулярных форм, из которых UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> превалирует в кислых средах при pH < 4, мономерные гидроксокомплексы преобладают в щелочных растворах при pH > 11. В нейтральных, слабокислых и слабощелочных растворах образуются гидроксокомплексы различной степени конденсации урана, однако, исследуемые растворы во всем интервале кислотности остаются истинными и не образуют коллоидных частиц. Это подтверждено результатами нефелометрического и турбидиметрического исследования. Бор (III) в соответствие с литературными



**Рисунок 6.7.** Состояние равновесной гетерогенной системы «NaBUO<sub>5(к)</sub> – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки);

(а) Зависимость массовой доли () компонентов донной фазы от кислотности среды;

(б) Зависимость концентраций U(VI) (квадрат) и B(III) (треугольник) в растворе от кислотности среды



Рисунок 6.8. Диаграмма состояния урана и бора в насыщенном водном растворе, полученном растворением ураноборатов

данными присутствует в растворе в виде двух ионно-молекулярных форм  $B(OH)_3^0$  и  $B(OH)_4^-$ , которые взаимно и обратимо переходят друг в друга в интервале pH от 8 до 10.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют 0 неустойчивости структуры ураноборатов в водных растворах во всем интервале кислотности и их конверсии в кристаллические соединения урана иного состава и соединений строения. Среди этих наиболее важное значение имеют гидратированный оксид урана (VI), диуранаты и полиуранаты щелочных элементов. Образование вторичных донных фаз в результате конверсии ураноборатов установлено экспериментально и подтверждено расчетными методами.

Подведем итог данной главы, посвященной, главным образом, поиску химической совместимости ответа на вопрос 0 различных элементов Периодической системы в составе сложных кристаллических соединений урана хА<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·уВ<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. В диссертационной работе было установлено, что формульно, рентгенографически и функционально подобные кристаллические фазы урана и бора с различными элементами Периодической системы способны существовать в широком интервале размерных параметров A<sup>k</sup>. Получение целого ураноборатов щелочных элементов С аналогичным строением ряда свидетельствует о принципиальной возможности существования соединений урана  $xA^kO_{k/2}$ ·у $B^mO_{m/2}$ ·z $UO_3$ ·n $H_2O$ , в структуру которых в качестве  $B^m$  кроме элементов IV и V групп, могут входить атомы элементов III группы Периодической системы. Однако образование подобных сложных неорганических соединений ограничивается лишь существованием ураноборатов, что подтверждается невозможностью получения аналогичных кристаллических фаз с алюминием, галлием, индием и таллием в анионной подрешетке. Наличие небольшого числа валентных электронов наряду с большими размерами этих

обеспечивает участие рассматриваемых элементов в образовании атомов исследуемых соединений урана только в катионной форме. Доказательством получение уранофосфатов, этому может служить ураноарсенатов И уранованадатов алюминия, галлия, индия и таллия. Ограниченные возможности участия элементов III группы Периодической системы в образовании слоев с ураном и получении соединений на их основе проявляются уже и на ураноборатных кристаллических фазах. Это подтверждается химической неустойчивостью ураноборатов в водных растворах и их конверсией в кристаллические соединения, не содержащие в своей структуре атомов бора.

Продолжая обсуждение химической устойчивости элементов Периодической системы в составе урановых соединений, отметим, что в научной литературе описано получение кристаллических фаз  $A^{II}B^{II}UO_6$  ( $A^{II} - Sr$ , Ba;  $B^{II} -$ Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), относящихся к соединениям с общей формулой хА<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·уВ<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, позиции В<sup>m</sup> в структуре которых занимают атомы элементов II группы. Однако их существование ограничивается получением лишь отдельных соединений стронция и бария и невозможностью синтеза других кристаллических фаз указанного состава. Рассматриваемые соединения имеют структуру перовскита и представляют интерес как вещества, обладающие сегнетоантисегнетоэлектрическими, ферромагнитными, или сверхпроводниковыми и другими полезными физическими свойствами.

Анализ литературных данных свидетельствует об образовании соединений хА<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·уВ<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O с атомами элементов VI группы Периодической системы в качестве В<sup>m</sup>. Среди таких соединений известны ураносульфаты, ураноселениты, уранотеллуриты и ураномолибдаты. Из них соединения урана с серой гидролитически неустойчивы и хорошо растворимы в водных растворах. Ураноселениты и уранотеллуриты немногочисленны и мало изучены с точки зрения строения и получения большого ряда соединений с различными элементами. Наиболее представителен ряд ураномолибдатов, в структуре которых наряду с урановыми и молибденовыми полиэдрами могут присутствовать атомы различных элементов в степени окисления +1 и +2. Любые из перечисленных кристаллических фаз могут явиться объектами изучения их состояния в водных растворах и дополнить теоретические представления и закономерности, установленные в данной работе на основания исследования большого массива соединений урана (VI) общим числом более 200.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предложена новая концепция исследования сложных оксидно-солевых соединений урана (VI) в насыщенных водных растворах. Она основана на комплексном экспериментальном и теоретическом анализе всех равновесий, устанавливающихся в гетерогенных системах, и включает всестороннее изучение состава, строения и свойств ее отдельных фаз и компонентов. Выработанные в рамках предложенной концепции подходы и методы исследования многокомпонентных гетерогенных систем позволили получить исчерпывающую информацию 0 состоянии уранофосфатов, ураноарсенатов, ураносиликатов, уранованадатов, ураногерманатов, ураноборатов, полиуранатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах. В результате всестороннего исследования более чем 200 оксидно-солевых соединений урана (VI) установлены общие закономерности изменения химической устойчивости кристаллических фаз в зависимости от природы структурообразующих элементов, состава и строения этих фаз, физико-химических свойств водных растворов. Проведенные исследования позволили сформулировать основные принципы структурной и химической совместимости урана (VI) с различными элементами Периодической системы.

Особенности строения атомов урана и стабильность его высшей степени окисления обусловливают существование в условиях окислительной атмосферы поверхности земли исключительно кислородсодержащих соединений урана (VI). Проведенные нами исследования свидетельствуют о том, что уран (VI) в составе таких соединений структурно и химически совместим практически со всеми элементами I – VIII групп Периодической системы. Атомы этих элементов могут входить в структуру кристаллических фаз урана (VI) в различных сочетаниях и соотношениях, в широком интервале степеней окисления, координационных возможностей Это значительной размерных параметров. В степени И

предопределяет формульное и структурное многообразие образующихся соединений и обусловливает существенное различие их физико-химических свойств. Состав всех известных в литературе и полученных нами впервые соединений урана (VI) в полной мере отражается универсальной формулой следующего вида  $xA^kO_{k/2} \cdot yB^mO_{m/2} \cdot zUO_3 \cdot nH_2O$ . Такие соединения в своем составе содержат атомы элементов B<sup>m</sup> с высокой степенью окисления +3, +4 и +5, ураном формируют тип структуры образующихся которые наряду С кристаллитов. Наиболее оптимальную компоновку полиэдров урана и В<sup>m</sup> в структуре кристаллических образований обеспечивают атомы элементов A<sup>k</sup> в степени окисления +1, +2 или +3. В соответствие с этим в состав кислородсодержащих соединений (VI)урана могут входить все распространенные в природных условиях и используемые в технологических процессах элементы, которые сопутствуют его радионуклидам на различных стадиях ядерного топливного цикла от добычи и переработки урановой руды до хранения, захоронения и иммобилизации отработанного ядерного топлива.

В качестве подтверждения структурной и химической совместимости урана (VI) с атомами элементов I – VIII групп Периодической системы на первом этапе работы нами был получен большой массив соединений  $xA^{k}O_{k/2} \cdot yB^{m}O_{m/2} \cdot zUO_{3} \cdot nH_{2}O$ , в которых  $A^{k}$  представлены многочисленными атомами щелочных, щелочноземельных, d-переходных, редкоземельных и других элементов. В качестве В<sup>m</sup> в структуру соединений входят атомы таких элементов III, IV и V групп, как бор, кремний, германий, фосфор, мышьяк, ванадий. Каждый рассматриваемых рядов соединений – уранобораты, ураносиликаты, ИЗ ураногерманаты, уранофосфаты, ураноарсенаты, уранованадаты – включает около 35 индивидуальных кристаллических фаз. В этот перечень не попадают соединения, для которых x = 0 или y = 0 или выполняются оба этих условия, и которые также были получены и исследованы в данной работе. Для синтеза оксидно-солевых соединений урана (VI) были использованы наиболее распространенные методы, такие как метод твердофазной реакции, осаждения из раствора, ионного обмена. Два последних метода зачастую реализовывались в гидротермальных условиях. Выбор метода синтеза определялся особенностями химических и кристаллографических свойств структурообразующих элементов и был направлен на получение соединений достаточной степени чистоты и кристалличности. Научная новизна синтетической части исследования заключалась в разработке новых и адаптации уже известных методик синтеза в направлении поиска оптимальных температур и давлений, ионной силы и кислотности растворов, концентраций и химической формы исходных реагентов, а также минимизации временных интервалов синтеза. С использованием предложенных методик в диссертационной работе было синтезировано более 200 индивидуальных кристаллических фаз, около 70 из которых получены впервые. Синтезированные и исследованные в данной работе соединения являются представительными и наиболее полно отражают закономерности структурной и химической совместимости элементов в составе сложных оксидно-солевых соединений урана (VI).

На следующем этапе работы методами рентгенографии, ИК спектроскопии, термического, химического и рентгенофлуоресцентного анализа исследован состав и строение полученных соединений. Установлено, что наиболее многочисленными являются ряды соединений урана (VI), в которых соотношение U :  $B^m=1$  : 1. Эти соединения имеют слоистое строение, основу структуры которых составляют двумерные слои, образованные полиэдрами урана и элемента  $B^m$ . Отрицательно заряженные слои объединены в трехмерную структуру посредством катионных форм атомов  $A^k$  и молекул воды. Форма полиэдров основных структурообразующих элементов и порядок их связывания определяется природой атомов  $B^m$  и  $A^k$ . Координационным полиэдром урана в большинстве исследованных соединений является пентагональная UO<sub>7</sub> или квадратная UO<sub>6</sub> бипирамида. Фосфор, мышьяк, ванадий, кремний и германий входят в структуру соединений в виде отдельных или соединенных друг с другом в определенной последовательности тетраэдров. Проведенные исследования показали, что с точки зрения структурной совместимости такая форма полиэдров

В<sup>т</sup>, характерная для элементов IV и V групп Периодической системы, является наиболее оптимальной для создания бесконечных полимерных слоев с ураном (VI) и многочисленных соединений на их основе. Подтверждением этому большого числа устойчивых является существование уранофосфатных, ураноарсенатных, уранованадатных, ураносиликатных и ураногерманатных кристаллических фаз. Бор, относящийся к элементам III группы Периодической системы, образует полиэдр в виде плоского треугольника и структура его соединений с ураном уже не столь стабильна, что находит свое отражение в химической неустойчивости ураноборатов и сложности получения большого ряда соединений A<sup>k</sup>(BUO<sub>5</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O. Следующие за бором алюминий, галлий, индий и вовсе не способны образовывать слоистый мотив с ураном и могут входить в состав структуры урановых соединений лишь в виде катионных форм A<sup>k</sup>.

В диссертационной работе показано, что все кристаллические соединения, из исследованных рядов  $A^{k}(PUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{5}$ каждому относящиеся к  $A^{k}(AsUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O, A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O, A^{k}(HSiUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O, A^{k}(HGeUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O,$ А<sup>k</sup>(BUO<sub>5</sub>)<sub>k</sub>, являются формульными, кристаллографическими и функциональными аналогами. Эта аналогия имеет место для весьма широких интервалов ионных радиусов (0.76 Å – 1.67 Å), степеней окисления (+1, +2, +3) и координационных возможностей межслоевых атомов A<sup>k</sup>. Этим характеристикам удовлетворяют практически все известные катионные формы элементов Периодической системы, что и обусловливает возможность получения многочисленных рядов соединений урана (VI). Наличие молекулярной воды в структуре исследуемых соединений зависит от энергии гидратации межслоевых атомов. Увеличение гидратного числа в ряду соединений A<sup>+</sup> – A<sup>2+</sup> – A<sup>3+</sup> и максимальное количество молекулярной H<sub>2</sub>O в структуре производных редкоземельных элементов обусловлено увеличением энергии гидратации ионов в указанном ряду. В этом же направлении увеличивается ковалентная составляющая связи A<sup>k</sup> – O, поэтому при переходе от s к f элементам атомы A<sup>k</sup> образуют с молекулярной водой координационные многогранники со строго ориентированными валентными связями. Наличие полиэдров, составленных из межслоевых атомов и молекул воды, в структуре исследуемых соединений приводит к искажению слоев, смещению их друг относительно друга, изменению расстояния между ними и, как следствие, к понижению симметрии структуры образующихся соединений. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что существование большого  $xA^{k}O_{k/2}\cdot yB^{m}O_{m/2}\cdot zUO_{3}\cdot nH_{2}O_{3}$ соединений состава числа являющихся кристаллографическими и функциональными формульными, аналогами, возможно практически для всех катионных форм элементов A<sup>k</sup> в сочетании с элементами В<sup>m</sup>, принадлежащими III, IV и V группам Периодической системы.

часть Основная диссертационной работы посвящена исследованию состояния оксидно-солевых соединений урана (VI) с элементами I – VIII групп Периодической системы в водных растворах. В рамках предложенной концепции исследование химической устойчивости соединений урана (VI) в водных растворах проводили по нескольким направлениям. Эти исследования включали определение кислотно-основных интервалов существования кристаллических растворах, установление причин, структур В водных направлений И закономерностей конверсии, идентификацию и всестороннее изучение продуктов определение растворимости соединений урана (VI), конверсии, анализ качественного и количественного состава насыщенных водных растворов и его состоянием исследуемых гетерогенных систем в взаимосвязь С целом. Исследования химической устойчивости соединений урана (VI) были проведены с использованием комплекса различных экспериментальных и теоретических ИК рентгенографию, методов, включающих спектроскопию, рентгенофлуоресцентную спектрометрию, фотометрию, турбидиметрию, нефелометрию, потенциометрию, седиментационный анализ, математическое и термодинамическое моделирование.

Установлено, что состояние соединений урана (VI) в водных растворах определяется природой элемента В<sup>m</sup> и в значительной степени зависит от свойств A<sup>k</sup>. При этом аналогичная урановая основа всех исследуемых соединений

обусловливает общие закономерности изменения их химической устойчивости в зависимости от различных свойств гетерогенных водно-солевых систем. Проведенные исследования показали, что состояние уранофосфатов, уранованадатов, ураноарсенатов, ураносиликатов, ураногерманатов, ураноборатов и других соединений урана (VI) в водных растворах зависит от различных факторов. Среди этих факторов можно назвать кислотность среды, присутствие комплексообразующих агентов, ионный состав и ионная сила растворов, различные интенсивные свойства системы, такие как масса кристаллической фазы и объем насыщенного раствора, и целый ряд других параметров. В результате исследования установлено, что наиболее существенное влияние на химическую устойчивость оксидно-солевых соединений урана оказывает кислотность среды. Величина рН равновесного водного раствора определяет кислотно-основные интервалы существования кристаллических фаз, продукты конверсии, растворимость урановых соединений первичного и вторичного происхождения, ионно-молекулярные формы существования структурообразующих элементов.

Кислотно-основные интервалы, в которых исследуемые соединения урана (VI) сохраняют свою структуру при контакте с водными растворами, изменяются в широких пределах в зависимости от вида структурообразующих элементов  $B^m$  и  $A^k$ . Наиболее существенное влияние на устойчивость кристаллической структуры оказывает входящий в состав слоя элемент  $B^m$ , природа которого обусловливает протяженность кислотно-основных интервалов существования всего ряда соединений и расположение этих интервалов в области кислых или щелочных сред. Соединения урана могут быть химически устойчивы в широком интервале pH от 0 - 2 до 11 - 14 и сохранять свою индивидуальность в кислых, нейтральных и щелочных средах, как это наблюдается в случае уранованадатов  $B^m = V$ . Уранобораты  $B^m = B$  напротив, проявляют крайнюю нестабильность и их структура при контакте с водными растворами разрушается независимо от кислотности среды. Соединения  $A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$  ( $B^{IV} - Si$ , Ge)

и A<sup>k</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O (B<sup>V</sup> – P, As) в целом устойчивы в достаточно широком кислотно-основном интервале, охватывающем от 6 до 10 единиц рН в зависимости от природы A<sup>k</sup>. При этом уранофосфаты и ураноарсенаты устойчивы в интервале pH от 1 – 3 до 8 – 12. Этот интервал для ураносиликатов и ураногерманатов смещен область больших значений pН В на 2 – 3 единицы. В ряду соединений  $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$  ( $B^V - P$ , As), также как и  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  ( $B^{IV} - Si$ , Ge) наблюдается явная тенденция уменьшения области устойчивости кристаллической структуры с увеличением размера В<sup>m</sup>. Это по всей вероятности, связано с уменьшением прочности связи В<sup>m</sup> – О в структуре слоя и кристаллической решетки всего соединения в целом. Природа межслоевого атома A<sup>k</sup> также оказывает влияние на кислотно-основные интервалы существования соединений, однако, в гораздо меньшей степени, чем В<sup>m</sup>. Она способна влиять лишь на ширину этих интервалов, увеличивая или уменьшая их протяженность. С точки зрения природы межслоевого атома A<sup>k</sup> исследуемые соединения каждого ряда могут быть разделены на две группы. В одну группу следует отнести соединения щелочных и щелочноземельных элементов, в другую производные d-переходных и редкоземельных элементов. Такое разделение обусловлено особенностями химических свойств межслоевых атомов И характером их влиянием на устойчивость структуры исследуемых соединений урана. В целом соединения первой группы сохраняют свою структуру при контакте с водными растворами в более широком интервале кислотности. Интервал устойчивости соединений d-переходных и редкоземельных элементов на 2 – 4 единицы рН меньше, чем аналогичных производных щелочных и щелочноземельных элементов. Причина такого различия заключается В химической инертности ионов щелочных и щелочноземельных элементов и активности ионов d-переходных и редкоземельных элементов. Последние уже в нейтральных средах подвергаются гидролизу, а в щелочных растворах образуют труднорастворимые гидроксиды, которые и являются причиной разрушения структуры соединений второй группы. Таким образом, определены кислотноосновные интервалы существования уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов, ураноборатов различных элементов в водных растворах и установлены закономерности влияния структурообразующих атомов A<sup>k</sup> и B<sup>m</sup> на устойчивость кристаллической структуры.

За пределами интервалов существования исследуемые кристаллические фазы урана (VI) разрушаются с образованием соединений иного состава и строения, природа которых зависит от вида структурообразующих элементов  $A^k$  и В<sup>т</sup> и рН водного раствора. Среди таких соединений обнаружены уранофосфорная и ураномышьяковая кислоты HB<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, оксиды кремния (IV), германия (IV) и ванадия (V), фосфат и арсенат уранила (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(B<sup>V</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, гидратированные оксиды урана  $UO_3 \cdot nH_2O$ , уранаты различного состава  $A^k_x U_z O_{(0.5kx+0.5z)} \cdot nH_2O$ . Образование этих соединений в качестве вторичных донных фаз в исследуемых гетерогенных системах обусловлено их меньшей растворимостью в определенных кислотно-основных интервалах ПО сравнению С уранофосфатами, ураноарсенатами, уранованадатами, ураносиликатами, ураногерманатами и Детальное ураноборатами. исследование урансодержащих соединений вторичного происхождения выявило наличие в их структуре слоистого мотива, что и обеспечивает их последовательную обратимую конверсию друг в друга в зависимости от кислотности среды и состава водного раствора.

Среди соединений вторичного происхождения отдельного внимания заслуживают уранаты различных щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов. Они представляют научный и практический интерес и как самостоятельный ряд соединений урана, в структуре которых отсутствует элемент В<sup>m</sup>. В диссертационной работе впервые получено более двадцати соединений этого ряда  $A^k_x U_z O_{(0.5kx+0.5z)} \cdot nH_2 O$  (z = 2, 3; k = 1, 2, 3) и проведено их всестороннее исследование. Все полученные кристаллогидраты имеют слоистое строение. Слои вида [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sub>2∞</sub><sup>δ-</sup> или [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub>]<sub>2∞</sub><sup>δ-</sup> состоят из полиэдров урана, которые объединены в трехмерную решетку межслоевыми атомами  $A^k$ ,

находящимися в координационном окружении молекулярной H<sub>2</sub>O и атомов кислорода слоя. Безводные уранаты редкоземельных элементов, в отличие от остальных каркасный соединений, имеют тип структуры. Фактором, определяющим возможность получения соединений идентичного состава и  $A^k$ . строения, является размерный параметр Образование уранатов свидетельствует о химической совместимости урана (VI) с различными  $\mathbf{B}^{m}$ . Периодической отсутствие элементами системы И В элементов Подтверждением этому является образование полиуранатов состава  $A_{x}^{k}U_{z}O_{(0.5kx+0.5z)}$  nH<sub>2</sub>O в ряде исследуемых гетерогенных водно-солевых систем в щелочных средах в условиях выщелачивания B(m) в водный раствор.

Таким образом, идентифицированы продукты конверсии уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов и ураноборатов в водных растворах, проведено исследование их состава, строения и свойств, на основании чего установлены причины и закономерности конверсии исследуемых соединений в водных растворах.

Растворимость исследуемых соединений урана (VI) также в значительной степени определяется кислотностью среды, в зависимости от которой она изменяется на несколько порядков. При этом урановая основа всех исследуемых соединений обусловливает одинаковый характер влияния ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на концентрацию труднорастворимого вещества, перешедшего в водный раствор. Зависимость растворимости исследуемых соединений от pH имеет вид кривой с минимумом, который наблюдается при pH 6 – 8 для  $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$  ( $B^V - P$ , As, V) и смещен в щелочную область pH 9 – 10 для  $A^k(HB^IVUO_6)_k \cdot nH_2O$  ( $B^{IV} - Si$ , Ge). В указанном интервале кислотности растворимость большинства исследуемых соединений фосфора (V), мышьяка (V), кремния (IV) и германия (IV) находится на уровне концентраций ( $10^{-7} - 10^{-5}$ ) моль/л. В случае этих соединений наблюдается четкая тенденция увеличения растворимости при переходе от уранофосфатов к ураноарсенатам и от ураносиликатов к ураногерманатам, что хорошо согласуется с общим уменьшением устойчивости кристаллической

структуры в этом же направлении. Минимальная растворимость уранованадатов несколько ниже и варьирует в зависимости от природы межслоевого атома в интервале (10<sup>-9</sup> - 10<sup>-7</sup>) моль/л. В каждом из исследуемых рядов наблюдается уменьшение растворимости соединений с увеличением степени окисления межслоевого атома в следующем направлении  $A^+ > A^{2+} > A^{3+}$ . Все рассмотренные тенденции четко прослеживаются в области минимальной растворимости соединений урана и характерны для всей области кислотности в целом. При этом увеличение или уменьшение кислотности насыщенных водных растворов по сравнению с рассмотренными интервалами рН приводит к существенному увеличению концентрации растворенного вещества. В кислых и щелочных средах растворимость исследуемых соединений урана может достигать значений 10-4 -10<sup>-1</sup> моль/л и выше. Таким образом, определена растворимость уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов в широком интервале кислотности водной среды и установлены закономерности ее зависимости pН изменения В ОТ насыщенного раствора И вида структурообразующих элементов.

Кислотность среды оказывает существенное влияние не только на кислотно-основные интервалы устойчивости и растворимость соединений урана (VI), но и на ионно-молекулярные формы существования структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах. В данной работе показано, что изменение качественного и количественного состава насыщенных водных растворов в зависимости от pH напрямую взаимосвязано с процессами конверсии, природой ее продуктов и изменением растворимости соединений первичного и вторичного происхождения.

В диссертационной работе предложено физико-химическое описание гетерогенных систем, которое наряду с реакцией растворения учитывает весь комплекс гомогенных равновесий с участием различных ионно-молекулярных форм урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V), кремния (IV), германия (IV), бора (III), щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов. Предложенное описание позволило использовать полученные экспериментальные данные о состоянии оксидно-солевых соединений урана в водных растворах для расчета произведений растворимости и других термодинамических констант, характеризующих свойства труднорастворимых соединений. На основании проведенных исследований рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения около200 соединений урана (VI), более чем для 130 из них эти данные получены впервые. На основе расчетных констант с использованием предложенного в данной работе физико-химического описания было проведено моделирование состояния исследуемых соединений в водных растворах в широком интервале кислотности среды. Полученные диаграммы состояния водных растворов и твердых фаз, кривые растворимости и термодинамические расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают изложенные закономерности процессов конверсии и растворения.

Представленные в диссертационной работе данные о химической и структурной совместимости различных элементов Периодической системы в составе оксидно-солевых соединений урана (VI) и закономерности образования труднорастворимых урансодержащих фаз в гетерогенных водно-солевых системах развивают фундаментальную научную базу химии водных растворов радиоактивных элементов и способствуют наиболее эффективному решению глобальных экологических проблем, подобных тем, что возникли в результате аварийных ситуаций на атомных электростанциях в Чернобыле и на Фукусиме.

## выводы

- Разработана новая концепция исследования сложных неорганических соединений урана (VI) в водных растворах, которая основана на комплексном экспериментальном и теоретическом анализе всех равновесий, устанавливающихся в гетерогенных водно-солевых системах. Это позволило получить исчерпывающую информацию о состоянии уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов, ураноборатов, полиуранатов в водных растворах и установить закономерности структурной и химической совместимости урана (VI) с различными элементами Периодической системы.
- 2. Показано, что уран (VI) образует химически устойчивые кристаллические кислородсодержащие соединения с элементами I – VIII групп Периодической системы в широком интервале степеней окисления, возможностей, размерных координационных параметров И других Существование структурообразующих характеристик атомов. представительных рядов оксидно-солевых соединений свидетельствует о химической кристаллографической (VI)И совместимости урана практически со всеми элементами Периодической системы.
- 3. Разработаны новые и оптимизированы существующие методики синтеза большого массива оксидно-солевых соединений урана (VI) состава  $xA^{k}O_{k/2} \cdot yB^{m}O_{m/2} \cdot zUO_{3} \cdot nH_{2}O$ , где  $A^{k}$  – различные элементы в степени окисления +1, +2, +3; В<sup>т</sup> – элементы III, IV V групп Периодической Получены индивидуальные кристаллические системы. фазы уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов, ураноборатов, полиуранатов щелочных, d-переходных щелочноземельных, редкоземельных И элементов, включающие более 200 соединений, из которых около 70 получены впервые.

- 4. Методами рентгенографии, ИК спектроскопии, термического, химического и рентгенофлуоресцентного анализа исследован состав и строение полученных соединений. Установлено, что наиболее многочисленными являются кристаллические фазы урана (VI), в которых соотношение соединения  $A^{k}(PUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{5}$  $A^{k}(AsUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{4}$  $U: B^{m} = 1: 1.$ Bce  $A^{k}(HSiUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O, A^{k}(HGeUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O,$  $A^{k}(VUO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O_{5}$  $A^{k}(BUO_{5})_{k}$ являются формульными, кристаллографическими и функциональными аналогами. Они имеют слоистое строение, основу структуры которых слои, образованные составляют двумерные полиэдрами урана И элемента В<sup>m</sup>. Отрицательно заряженные слои объединены в трехмерную структуру посредством катионных форм атомов A<sup>k</sup> и молекул воды. Форма полиэдров основных структурообразующих элементов и порядок их связывания определяется природой атомов A<sup>k</sup> и B<sup>m</sup>.
- 5. Установлено, что аналогичная урановая основа всех исследуемых соединений хА<sup>k</sup>O<sub>k/2</sub>·уB<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>·zUO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O обусловливает общие закономерности изменения их химической устойчивости в зависимости от различных свойств гетерогенных водно-солевых систем. В целом состояние большого числа соединений урана (VI) с элементами I VIII групп Периодической системы в водных растворах определяется природой элемента В<sup>m</sup> и в значительной степени зависит от свойств межслоевого атома А<sup>k</sup>.
- 6. Наиболее существенное уранофосфатов, влияние на состояние ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов и элементов ураноборатов различных В гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность среды. Величина рН насыщенного кислотно-основные интервалы раствора определяет существования кристаллических соединений урана (VI), природу вторичных донных фаз, растворимость исследуемых соединений и продуктов их конверсии,

концентрацию и ионно-молекулярные формы существования урана и других структурообразующих элементов в водных растворах.

- 7. Показано, что кристаллическая структура уранованадатов наиболее устойчива к действию водных растворов и соединения этого ряда сохраняют свою индивидуальность в интервале рН от 0 – 2 до 11 – 14. Уранобораты химически неустойчивы и их структура разрушается в водных растворах независимо OT кислотности среды. Соединения  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k}$ ·nH<sub>2</sub>O (B<sup>IV</sup> – Si, Ge) и  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k}$ ·nH<sub>2</sub>O (B<sup>V</sup> – P, As) устойчивы в достаточно широком кислотно-основном интервале, охватывающем от 6 до 10 единиц рН. Структура уранофосфатов и ураноарсенатов сохраняется при рН от 1 – 3 до 8 – 12. Этот интервал для ураносиликатов и ураногерманатов смещен в область больших значений рН на 2 – 3 единицы. В ряду соединений  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  ( $B^{V} - P$ , As) и и  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$ (В<sup>IV</sup> – Si, Ge) наблюдается тенденция уменьшения области устойчивости кристаллической структуры с увеличением размера B<sup>m</sup>. Интервалы устойчивости соединений d-переходных и редкоземельных элементов на 2 -4 единицы рН меньше, чем аналогичных производных щелочных и щелочноземельных элементов.
- 8. За пределами установленных интервалов существования уранофосфаты, ураноарсенаты, уранованадаты, ураносиликаты, ураногерманаты и уранобораты разрушаются с образованием соединений иного состава и строения, природа которых зависит от вида структурообразующих элементов и pH водного раствора. Среди таких соединений обнаружены уранофосфорная и ураномышьяковая кислоты  $HB^VUO_6 \cdot 4H_2O$ , фосфат, арсенат и ванадат уранила  $(UO_2)_3(B^VO_4)_2 \cdot nH_2O$ , оксиды кремния, германия и ванадия, гидратированные оксиды урана  $UO_3 \cdot nH_2O$ , уранаты различного состава  $A^k_xU_2O_{(0.5kx+0.5z)} \cdot nH_2O$ . Исследован состав и строение продуктов конверсии.

- 9. Установлено, что в структуре всех урановых соединений вторичного происхождения, также как и исследуемых соединений урана (VI), сохраняется слоистый мотив, что и обеспечивает их последовательную обратимую конверсию друг в друга в зависимости от кислотности среды и состава водного раствора. Возможность образования этих соединений в качестве вторичных донных фаз в исследуемых гетерогенных системах обусловлена их меньшей растворимостью в определенных кислотноосновных интервалах по сравнению с уранофосфатами, ураноарсенатами, уранованадатами, ураносиликатами, ураногерманатами и ураноборатами.
- 10.Зависимость растворимости соединений урана (VI) от pH имеет вид кривой с минимумом, который наблюдается при pH 6 – 8 для  $A^{k}(B^{V}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  ( $B^{V}$ – P, As, V) и смещен в щелочную область к pH 9 – 10 для  $A^{k}(HB^{IV}UO_{6})_{k} \cdot nH_{2}O$  ( $B^{IV} - Si$ , Ge). В указанном интервале кислотности растворимость большинства исследуемых соединений фосфора (V), мышьяка (V), кремния (IV) и германия (IV) находится на уровне концентраций (10<sup>-7</sup> – 10<sup>-5</sup>) моль/л. Наблюдается четкая тенденция увеличения растворимости переходе уранофосфатов при ОТ к ураноарсенатам и от ураносиликатов к ураногерманатам. Минимальная растворимость уранованадатов несколько ниже и варьирует в зависимости от природы межслоевого атома в интервале (10<sup>-9</sup> - 10<sup>-7</sup>) моль/л. В каждом из исследуемых рядов наблюдается уменьшение растворимости соединений с увеличением степени окисления межслоевого атома в следующем направлении  $A^+ > A^{2+} > A^{3+}$ . В кислых и щелочных средах растворимость исследуемых соединений урана увеличивается до  $10^{-4} - 10^{-1}$  моль/л и выше.
- 11.В диссертационной работе предложено физико-химическое описание гетерогенных систем, которое наряду с реакцией растворения учитывает весь комплекс гомогенных равновесий с участием различных ионномолекулярных форм урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V), кремния (IV), германия (IV), бора (III), щелочных, щелочноземельных, d-

переходных и редкоземельных элементов. Предложенное описание позволило использовать полученные экспериментальные данные 0 состоянии оксидно-солевых соединений урана в водных растворах для произведений растворимости и расчета других термодинамических констант, характеризующих свойства труднорастворимых соединений. На основании проведенных исследований рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения около200 соединений урана (VI).

12. На основе расчетных констант с использованием предложенного в данной работе физико-химического описания было проведено моделирование состояния исследуемых соединений в водных растворах в широком интервале кислотности среды. Полученные диаграммы состояния водных растворов и твердых фаз, кривые растворимости и термодинамические согласуются c экспериментальными расчеты хорошо данными И подтверждают изложенные закономерности процессов конверсии И растворения сложных оксидно-солевых соединений (VI)с урана элементами I – VIII групп Периодической системы.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Отечественные издания

- Абражеев, Р.В. Определение малых концентраций уранил- и фосфат-ионов в водных растворах при их совместном присутствии / Р.В. Абражеев, А.А. Калугин, О.В. Нипрук // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского. Серия химия. – 1998. – Вып. 1. – С. 45.
- Абражеев, Р.В. Рентгенофлуоресцентное определение германия, мышьяка и урана в водных растворах и порошкообразных смесях оксидов / Р.В. Абражеев, О.В. Нипрук, Н.С. Годованова // Вода. Химия и экология. 2012. № 7. С. 76.
- Абражеев, Р.В. Рентгенофлуоресцентное определение мышьяка в водных растворах в присутствии урана с использованием способа внутреннего стандарта / Р.В. Абражеев, О.В. Нипрук, Н.И. Виноградова // Вода. Химия и экология. 2013. № 3. С. 88.
- 4. Алексеев, Е.В. Кристаллическая структура соединения HAsUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O / Е.В. Алексеев, С.С. Носов, Е.В. Сулейманов, Н.Г. Черноруков, Е.В. Чупрунов // Журнал структурной химии. 2003. № 3. С. 559.
- Алимжанов, М.И. Синтез, строение и термодинамика уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов: дис. ... канд.хим.наук: 02.00.01, 02.00.01
   / Алимжанов Марат Исмаилович. Нижний Новгород, 1999. 141 с.
- Аналитическая химия урана и тория / Перевод с англ. под ред. П.Н. Палея. М.: ИЛ, 1956. – 363 с.
- Андрюшин, И.А. Укрощение ядра. Страницы истории ядерного оружия и ядерной инфраструктуры СССР / И.А. Андрюшин, А.К. Чернышёв, Ю.А. Юдин. – Саров: Красный Октябрь, 2003.– 481 с.
- Бекман, И.Н. Уран: учебное пособие / И.Н. Бекман. М.: Изд-во МГУ, 2009.
   300 с.
- Белова, Л.Н. О фосфорном аналоге трегерита / Л.Н. Белова, В.И. Литенкова, Л.Е. Новоросова // Вопросы прикладной радиогеологии. – 1963. – С. 174.
- Белоконева, Е.Л. Кристаллическая структура синтетического соддиита (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> / Е.Л. Белоконева, В.И. Мокеева, Л.М. Кузнецов // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 246. – № 1. – С. 95.
- Бор, Н. О строении атомов / Н. Бор. // Успехи физических наук. 1985. № 4. – С. 417.
- Вдовенко, В.М. Современная радиохимия / В.М. Вдовенко. М.: Атомиздат, 1969. – 542 с.
- Вдовенко, В.М. Экстракция как метод выделения и изучения радиоактивных элментов / В.М. Вдовенко // Журнал неорганической химии. – 1958. – № 3. – С. 145.
- Виноградов, А.П. Аналитическая химия урана / А.П. Виноградов, Д.И. Рябчиков, М.М. Сенявин. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 431 с.
- Володько, Л.В. Ураниловые соединения / Л.В. Володько, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко. – Минск: БГУ, 1981. – 431 с.
- Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. М.: Мир, 1968. – С. 368.
- Геология, поиски и разведка месторождений урана: сборник статей. М.: Госгеолтехиздат, 1955. – 430 с.
- 18. Государственный реестр открытий СССР. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://ross-nauka.narod.ru/
- Гринберг, А.А. Физико-химические свойства водных растворов комплексных оксалатов уранила / А.А. Гринберг, Б.В. Птицын, Е.Н. Текстер // Труды радиевого института АН СССР. – 1956. – № 7. – С. 76.
- Гулиа, В.Г. Исследование состава осажденных уранованадатов / В.Г. Гулиа,
   О.Г. Немкова // Исследования в области химии урана. 1961. С. 261.

- Гулиа, В.Г. Осаждение уранованадатов в присутствии солей некоторых металлов / В.Г. Гулиа, О.Г. Немкова // Исследования в области химии урана. 1961. – С. 271.
- Гурьев, И.А. Фотометрическое определение малых количеств урана (VI), фосфора (V), мышьяка (V), ванадия (V) в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений / И.А. Гурьев, А.А. Калугин, Р.В. Абражеев, О.В. Нипрук, О.А. Егорова // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 10. – С. 1060.
- Ефремова, К.М. Исследование состава уранатов щелочных элементов, получаемых сухим путем / К.М. Ефремова, Е.А. Ипполитова, Ю.П. Симанов, В.И. Спицын // Доклады АН СССР. 1959. № 124. С. 1057.
- Ефремова, К.М. О составе безводных уранатов лития / К.М. Ефремова, Е.А. Иполитова, Ю.П. Симанов // Исследования в области химии урана. 1961. С. 44.
- Живописцев, В.П. Аналитическая химия цинка / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева. М.: Наука, 1975. 200 с.
- Жильцова, И.Г. Физико-химические условия формирования рудной карнотитовой минерализации / И.Г. Жильцова, Е.М. Шмариович, Л.И. Полупанова, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. – 1982. – № 6. – С. 49.
- Жильцова, И.Г. Физико-химические условия формирования рудной уранилфосфатной минирализации / И.Г. Жильцова, Л.И. Полупанова, Е.М. Шмариович, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. – 1985. – № 6. – С. 71.
- Жильцова, И.Г. Физико-химические условия формирования рудной ураниларсенатной минирализации / И.Г. Жильцова, Л.И. Полупанова, Е.М. Шмариович, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. – 1987. – № 3. – С. 44.

- Жильцова, И.Г. Физико-химические условия формирования рудной уранилванадатной минерализации / И.Г. Жильцова, Е.М. Шмариович, Л.И. Полупанова, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. – 1989. – № 4. – С. 54.
- Ипполитова, Е.А. Исследование процесса взаимодействия уранилнитрата с гидроокисями щелочных элементов / Е.А. Ипполитова, Н.И. Печурова // Исследования в области химии урана. – 1961. – С. 76.
- Ипполитова, Е.А. Исследование состава уранатов натрия, получаемых сухим путем / Е.А. Ипполитова, Ю.П. Симонов, К.М. Ефремова, М.В. Шацкий // Исследования в области химии урана. – 1961. – № 29. – С. 29.
- Ипполитова, Е.А. Исследование состава уранатов рубидия, получаемых сухим путем / Е.А. Иполитова, К.М. Ефремова, О.Л. Орлинкова, Ю.П. Симанов // Исследования в области химии урана. – 1961. – С. 50.
- 33. Калугин, А.А. Определение микроколичеств ванадия (V) в водных растворах труднорастворимых уранованадатов различных элементов / А.А. Калугин, О.В. Нипрук, О.А. Егорова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. – 2000. – Вып. 2. – С. 35.
- Карпов, В.И. Растворимость трехзамещенного фосфата уранила / В.И. Карпов // Журнал неорганической химии. – 1961. – № 3. – С. 531.
- 35. Карякин, Н.В. Теплоемкость и термодинамические функции уранованадатов ряда М<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>II</sup> = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb) / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, В.Л. Тростин, Е.А. Разуваева // Журнал общей химии. 1999. № 12. С. 1944.
- 36. Карякин, Н.В. Термодинамика тетракалийуранилкарбоната / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.А. Князева, А.В. Маркин, Е.В. Замковая // Журнал физической химии. – 2005. – № 10. – С. 1758.(295)
- Карякин, Н.В. Термодинамика тетранатрийуранилкарбоната / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.А. Князева // Журнал физической химии. – 2004. – № 10. – С. 1735.

- 38. Карякин, Н.В. Термодинамика трикалийнатрийуранилкарбоната / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.А. Князева, Т.А. Быкова, Е.В. Замковая // Журнал физической химии. 2005. № 6. С. 1005.
- Карякин, Н.В. Термодинамика уранобората натрия / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, О.В. Феоктистова, М.И. Алимжанов, М.А. Корнева // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 420.
- Карякин, Н.В. Термодинамика уранованадатов щелочных металлов / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, М.И. Алимжанов // Журнал общей химии. 2001. № 9. С. 1413.
- Карякин, Н.В. Термодинамические свойства уранобората калия / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, О.В. Кортикова, В.О. Хомякова, Г.Н. Черноруков // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 211.
- Карякин, Н.В. Термодинамические характеристики уранобората лития / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, О.В. Кортикова // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2140.
- 43. Кац, Д. Химия урана / Дж. Кац, Рабинович Е. М.: ИЛ, 1954. 487 с.
- 44. Киселева, Е.К. Справочное руководство по приготовлению титрованных растворов и установке их титров / Е.К. Киселева, В.М. Сусленникова. – Л.: Типолитография ЛКВВИА им. А.Ф. Можайского, 1959. – 197 с.
- 45. Князев, А.В. Закономерности структурообразования и физико-химические свойства сложных кислородных соединений урана и тория: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01 / Князев Александр Владимирович. – 2009. – 462 с.
- 46. Князев, А.В. Получение и исследование ураноборатов состава М<sup>k</sup>(BUO<sub>5</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>k</sup> – щелочные, щелочноземельные и 3d-переходные элементы) / А.В. Князев, О.В. Нипрук, Г.Н. Черноруков // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 8. – С. 1257.
- Князев, А.В. Термодинамические свойства некоторых ураноборатов Зd-переходных элементов и аммония / А.В. Князев, О.В. Нипрук, Г.Н. Черноруков, М.И. Арова, Д.С. Грицов // Вестник ННГУ. – 2012. – № 2[1]. – С. 66.

- Кобец, Л.В. Кристаллогидратные формы трехзамещенного ортофосфата уранила / Л.В. Кобец, Т.А. Колевич, Д.С. Умрейко // Журнал неорганической химии. 1978. Т. 23. № 4. С. 909.
- 49. Ковба, Л.М. Изучение кристаллического строения уранатов. І.Уранаты, содержащие тетрагональные слои (UO<sub>2</sub>)O<sub>2</sub> / Л.М. Ковба, Е.А. Ипполитова, Ю.П. Симонов, В.И. Спицын // Журнал физической химии. 1961. № 3. С. 563.
- Ковба, Л.М. Изучение кристаллического строения уранатов. П.Уранаты, содержащие уранилкислородные цепочки / Л.М. Ковба, Е.А. Ипполитова, Ю.П. Симонов, В.И. Спицын // Журнал физической химии. – 1961. – № 4. – С. 719.
- 51. Ковба, Л.М. К исследованию уранатов рубидия / Л.М. Ковба, В.И. Трунова // Радиохимия. – 1971. – № 5. – С. 773.
- Ковба, Л.М. К исследованию уранатов щелочных металлов / Л.М. Ковба // Радиохимия. – 1970. – № 12. – С. 522.
- 53. Ковба, Л.М. Кристаллическая структура диураната натрия / Л.М. Ковба // Радиохимия. – 1972. – № 14. – С. 746.
- 54. Ковба, Л.М. Кристаллическая структура триураната лития / Л.М. Ковба // Журнал структурной химии. – 1972. – № 3. – С. 458.
- 55. Ковба, Л.М. Некоторые закономерности в строении уранатов и их связь со свойствами уранатов / Л.М. Ковба // Известия ВУЗов. – 1960. – № 2. – С. 219.
- 56. Ковба, Л.М. Рентгенографическое исследование уранатов щелочных элементов / Л.М. Ковба, Е.А. Ипполитова, Ю.П. Симанов, В.И. Спицын // Доклады АН СССР. – 1958. – № 5. – С. 1042.
- 57. Коростелев, П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростылев. М.: Наука, 1964. 399 с.
- 58. Кортиков, В.Е. Синтез, строение и свойства ураносиликатов и ураногерманатов щелочных и щелочноземельных элементов: дис. ... канд.хим.наук: 02.00.01 / Кортиков Владимир Евгеньевич. – Нижний Новгород, 2002. –146 с.

- Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. М.: Мир, 1969. – 592 с.
- 60. Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов.
   Л.: Химия, 1973. 304 с.
- Кудрик, И. Российская атомная промышленность. Необходимость реформ / И. Кудрик, Ч. Диггес, А. Никитин, Н. Бёмер, В. Кузнецов, В. Ларин. Доклад объединения Bellona, 2004. 207 с.
- Кузнецов, В.М. Радиоактивные отходы объектов атомной энергетики и Чернобыльской зоны. Возможность их попадания в промышленное производство Российской Федерации [Электронный ресурс] / В.М. Кузнецов, И.Н. Острецов, М.А. Шингаркин. – М.: Российский зеленый крест, 2004. – Режим доступа: http://nuclearno.ru/text.asp?9388
- 63. Кузнецов, Л.М. Гидротермальный синтез и физико-химическое исследование моногидрата триураната натрия Na<sub>2</sub>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O / Л.М. Кузнецов, А.Н. Цвигунов // Радиохимия. 1980. Т. 22. №4. С. 600.
- 64. Кумок, В.Н. Произведения растворимости / В.Н. Кумок. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
- 65. Лаврухина, А.К. Аналитическая химия марганца / А.К. Лаврухина,
   Л.В. Юкина. М.: Наука, 1974. 220 с.
- Лазарев, А. И. Справочник химика-аналитика / А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев, Е.Ф. Яковлева. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.
- Латимер, В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В. Латимер. – М.: ИЛ, 1954. – 402 с.
- Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. М.: Химия, 2000. 480 с.
- 69. Лизункин, В.Н. Перспективы применения подземного выщелачивания урана на «Приаргунском производственном горно-химическом объединении» / В.Н. Лизункин, А.А. Морозов, А.А. Гаврилов // Горный информационноаналитический бюллетень. – 2011. – С. 123.

- 70. Макаров, Е.С. Кристаллическая структура метаотенита Ca(UO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O / Е.С. Макаров, В.И. Иванов // Доклады АН СССР. 1960. № 3. С. 673.
- Макаров, Е.С. Кристаллическая структура метаторбернита / Е.С. Макаров,
   К.И. Табелко // Доклады АН СССР. 1960. № 1. С. 87.
- Мак-Клейн, Л. Химия ядерного горючего / Л. Мак-Клейн, Е. Баллвинкель, Д. Хеггинск. – М.: Госхимиздат, 1956. – С. 59.
- 73. Марков, В.К. Уран. Методы его определения / В.К. Марков, Е.А. Верный, А.В. Виноградов, С.В. Елинсон, А.Е. Клыгин, И.В.Моисеев. М.: Атомиздат, 1964. 502 с.
- 74. Маянц, Л.С. Теория и расчет колебаний молекул / Л.С. Маянц. М.: АН СССР, 1960. 526 с.
- Мицуике, А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. – М.: Химия, 1986. – 152 с.
- 76. Мокеева, В.И. Кристаллическая структура склодовскита / В.И. Мокеева // Доклады АН СССР. – 1959. – Т. 124. № 3. – С. 578.
- 77. Мокеева, В.И. О кристаллической структуре казолита / В.И. Мокеева // Кристаллография. – 1965. – Т. 9. № 5. – С. 738.
- Мокеева, В.И. О структуре склодовскита / В.И. Мокеева // Кристаллография. 1964. – Т. 9. № 2. – С. 277.
- 79. Москвин, А.И. Произведение растворимости уранилфосфата, состав и константы диссоциации фосфатных комплексов уранила / А.И. Москвин, А.М. Шелякина, П.С. Перминов // Журнал неорганической химии. 1967. № 12. С. 3319.
- Музгин, В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, Л.В.
   Золотавин, И.А. Безруков. М.: Наука, 1981. 215 с.
- Мышляева, Л.В. Аналитическая химия кремния / Л.В. Мышляева, В.В. Краснощеков. – М.: Наука, 1972. – 212 с.
- Назаренко, В. А. Аналитическая химия германия / В.А. Назаренко. М.: Наука, 1973. – 264 с.

- Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накмото. М.: Мир, 1991. 536 с.
- 84. Наумов, Г.Б. Основы физико-химической модели уранового рудообразования
   / Г.Б. Наумов. М.: Атомиздат, 1978. 21 с.
- Немодрук, А.А. Аналитическая химия бора / А.А. Немодрук, З.К. Каралова. М.: Наука, 1964. – 283 с.
- Немодрук, А.А. Аналитическая химия мышьяка / А.А. Немодрук. М., Наука,1976. – 244 с.
- 87. Никольский, Б.П. Исследование взаимодействия солей уранила с гидроокисью натрия / Б.П. Никольский, В.И. Парамонова, М.Д. Морачевская // Журнал неорганической химии. – 1957. – № 5. – С. 1194.
- 88. Нипрук, О.В. Исследование гетерогенных равновесий в водных растворах уранофосфатов состава М<sup>II</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>II</sup> Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) / O.B. Нипрук, Ю.П. Пыхова, Г.Н. Черноруков, Р.В. Абражеев, Н.С. Годованова // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 5. С. 403.
- Нипрук, О.В. Исследование гетерогенных равновесий в водных растворах уранованадатов: дисс. ... к-та хим. наук: 02.00.02 / Нипрук Оксана Валентиновна. – 2000. – 137 с.
- 90. Нипрук, О.В. Исследование состояния ураносиликатов состава М<sup>III</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (М<sup>III</sup> = La–Lu, Y) в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Н.С. Годованова, Е.Л. Кострова // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 1. С. 33.
- 91. Нипрук, О.В. Исследование состояния ортованадата уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, А.А. Волочай, М.И. Арова // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. № 4. С. 546.
- 92. Нипрук, О.В. Исследование состояния ураногерманатов состава М<sup>II</sup>(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в водных растворах (M<sup>II</sup> – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Н.С. Захарычева, Е.Л. Кострова // Журнал общей химии. – 2013. – № 11. – С. 1772.

- 93. Нипрук, О.В. Исследование состояния уранофосфатов состава М<sup>II</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>II</sup> – Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Н.С. Годованова, М.И. Арова // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 6. – С. 514.
- 94. Нипрук, О.В. Исследование состояния фосфатов и арсенатов уранила в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Ю.П. Пыхова, Н.С. Годованова, А.А. Еремина // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 5. – С. 410.
- 95. Нипрук, О.В. Исследование ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов в насыщенных водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Н.С. Захарычева, Н.В. Кулешова // Радиохимия. – 2013. – Т.55. – № 2. С. 136.
- 96. Нипрук, О.В. Синтез и исследование гидратированных оксидов урана (VI) состава UO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O / О.В. Нипрук, А.В. Князев, Г.Н. Черноруков, Ю.П. Пыхова // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 2. – С. 128.
- 97. Нипрук, О.В. Синтез и исследование ураногерманатов редкоземельных элементов / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Н.С. Захарычева, А.А. Волочай // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 11. – С. 1427.
- 98. Нипрук, О.В. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава Ln(AsUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (Ln La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) / O.B. Нипрук, К.В. Кирьянов, Ю.П. Пыхова, С.В. Святкина, Н.В. Кулешова // Вестник ННГУ. 2008. № 2. С. 54.
- 99. Нипрук, О.В. Фотометрическое определение стронция, бария и урана (VI) в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава М<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>II</sup> Sr, Ba; B<sup>V</sup> As, P) / О.В. Нипрук, К.В. Кирьянов, Ю.П. Пыхова, Р.В. Абражеев // Вестник ННГУ. 2008. № 1. С. 56.
- 100. Основные источники радиационного загрязнения биосферы [Электронный ресурс] Режим доступа: http://nuclphys.sinp.msu.ru/ecology/ecol/ecol04.htm
- 101. Основные черты геохимии урана / Под ред. А.П. Виноградова. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 352 с.

- 102. Палей, П.Н. Мирное использование атомной энергии. Материалы Международной конференции в Женеве 1955 г / П.Н. Палей. – М.: Металлургиздат, 1958. – С. 268.
- 103. Парамонова, В.И. Определение состава осадков, образующихся при взаимодействии растворов солей уранила с гидроокисью натрия / В.И. Парамонова, М.Д. Морачевская, Б.П. Никольский // Журнал неорганической химии. – 1958. – № 9. – С. 2067.
- 104. Печурова, Н.И. Изучение процесса гидролиза нормальных уранатов щелочных элементов / Н.И. Печурова, Е.А. Ипполитова, Л.М. Ковба // Исследования в области химии урана. – 1961. – С. 93.
- 105. Печурова, Н.И. Исследование состава осажденных уранатов натрия / Н.И. Печурова, Е.А. Ипполитова, Л.М. Ковба // Исследования в области химии урана. – 1961. – С. 76.
- 106. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина.
   М.: Наука, 1966. 203 с.
- 107. Подчайнова, В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 279 с.
- 108. Полунина, Г.П. О продуктах реакции между закисью-окисью урана и окисью магния / Г.П. Полунина, Л.М. Ковба, Е.А. Ипполитова // Исследования в области химии урана. – 1961. – С. 191.
- 109. Пущаровский, Д.Ю. Кристаллическая структура Sr(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O / Д.Ю. Пущаровский, Е.В. Сулейманов, М. Пазеро, А.В. Баринова, Е.В. Алексеев // Кристаллография. 2003. № 2. С. 246.
- 110. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий. М.: Наука, 1965. – 260 с.
- 111. Расцветаева, Р.К. Кристаллическая структура триклинного умохоита [UMoO<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>•</sup>H<sub>2</sub>O / Р.К. Расцветаева, А.В. Баринова, Г.А. Сидоренко, Д.Ю. Пущаровский // Доклады Академии наук. 2000. № 2. С. 202.

- 112. Сергачева, И.В. Синтез, строение и физико-химические свойства ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов: дис. ... канд.хим.наук: 02.00.01 / Сергачева Ирина Владимировна.– Нижний Новгород, 2004. –119 с.
- 113. Сережкин, В.Н. Изучение термического разложения гидратов сульфатуранила и селенитуранилата цинка / В.Н. Сережкин, Н.А. Расщепкина, Л.Б. Сережкина // Радиохимия. – 1980. – № 1. – С. 49.
- 114. Сережкин, В.Н. Исследование термического разложения CoUO<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O
  / В.Н. Сережкин, Л.Б. Сережкина, Л.В. Дубошина // Радиохимия. 1978. № 4. С. 575.
- 115. Сережкин, В.Н. Кристаллическая структура α-UO<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O / В.Н. Сережкин, В.А. Ефремов, В.К. Трунов // Кристаллография. 1980. № 4. Р. 861.
- 116. Сережкина, Л.Б. Изучение термического разложения MgUO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O и MgUO<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O / Л.Б. Сережкина, А.П. Шеляхина, В.Н. Сережкин // Журнал неорганической химии. 1978. № 12. С. 3297.
- 117. Сережкина, Л.Б. О термическом разложении двойного сульфата марганца и уранила / Л.Б. Сережкина, Н.Н. Бушуев, В.Н. Сережкин // Журнал неорганической химии. 1978. № 3. С. 756.
- 118. Сиборг, Г.Г. Актиниды / Г.Г. Сиборг, Д.Д. Кац. М.: ИЛ, 1955. 701 с.
- 119. Сидоренко, Г.А. К кристаллохимии силикатов уранила / Г.А. Сидоренко, И.Х. Мотозо, И.Г. Жильцова // Записки всесоюзного минералогического общества: CIV. – 1975. – Вып.5. – С. 559.
- 120. Сидоренко, Г.А. Кристаллохимия минералов урана / Г.А. Сидоренко. М.; Атомиздат, 1978. – 216 с.
- 121. Сидоренко, Г.А. Синтез и кристаллохимическое изучение фосфорного аналога трёгерита / Г.А. Сидоренко, И.Г. Жильцова, И.Х. Мороз, А.А. Валуева // Доклады АН СССР. – 1975. – № 2. – С. 444.
- 122. Соболева, М.В. Минералы урана / М.В. Соболева, И.А. Пудовкина. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 407 с.

- 123. Спицын, В.И. Водные полиуранаты щелочных элементов / В.И. Спицын, Е.А. Ипполитова // Исследования в области химии урана. – 1961. – № . – С. 67.
- 124. Спицын, В.И. Исследование термической устойчивости нормальных уранатов щелочных элементов / В.И. Спицын, Е.А. Иполитова, К.М. Ефремова, Ю.П. Симанов // Исследования в области химии урана. – 1961. – С. 121.
- 125. Стратегия развития атомной энергетики России в первой половине XXI века:
   иллюстрация основных положений. М.: ФГУП «ЦНИИатоминформ», 2001.
   64 с.
- 126. Страхова, Е.Ю. Получение и исследование синтетических аналогов некоторых природных уранилсиликатов: дис. ... канд.хим.наук: 02.00.01, 02.00.02 / Страхова Елена Юрьевна.– Нижний Новгород, 2005. – 126 с.
- 127. Сулейманов, Е.В. Синтез, строение и свойства соединений урана (VI) с оксоанионами элементов пятой группы Периодической системы и низкозарядными катионами: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01 / Сулейманов Евгений Владимирович. – 2003. – 384 с.
- 128. Сулейманов, Е.В. Синтез, строение и физико-химические свойства соединений Pb(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (B<sup>V</sup> – P, As, V) / Е.В. Сулейманов, Н.Г. Черноруков, А.В. Голубев // Радиохимия. – 2001. – № 5. – С. 412.
- 129. Сулейманов, Е.В. Синтез, строение и физико-химические свойства уранованадата лития // Е.В. Сулейманов, Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, А.В. Князев // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73. – № 8. – С. 1233.
- 130. Сулейманов, Е.В. Физическая химия уранофосфата и ураноарсената бария / Е.В. Сулейманов, Н.Г. Черноруков, В.В. Веридусова, О.В. Нипрук // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 2. С. 141.
- 131. Терехов, В.Я. Минералогия и радиохимия редких и радиоактивных металлов: учебное пособие / В.Я. Терехов, Н.И. Егоров, И.М. Баюшкин, Д.А. Минеев. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 360 с.
- 132. Термические константы веществ./ Под ред. В.П. Глушко. –М.: Изд-во АН СССР, 1965–1981– Вып. I–Х.

- 133. Ушатский, В.Н. О фотохимической реакции окисления четырехвалентного урана / В.Н. Ушатский, Ю.М. Толмачев // Труды радиевого института АН СССР. – 1956. – № 7. – С. 98.
- 134. Федоров, А.А. Аналитическая химия фосфора / А.А. Федоров. М: Наука, 1974. 220 с.
- 135. Фирсов, В.Г. Радиационное окисление растворов четырехвалентного урана /
   В.Г. Фирсов, Б.В. Эршлер // Атомная энергия. 1958. № 4. С. 343.
- 136. Химия урана: сборник статей / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Наука, 1981. 504 с.
- 137. Химия урана: сборник статей / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Наука, 1989. 445 с.
- 138. Ходаков, Г.С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Г.С. Ходаков, Ю.П. Юдкин. – М.: Химия, 1981. – 192 с.
- 139. Черников, А.А. Натриевый болтвудит / А.А. Черников, Д.П. Шашкин, И.Н. Гаврилова // Доклады АН СССР. 1975. Т. 221. № 1. С. 195.
- 140. Черноруков, Н.Г. Изоморфизм в системе (NH<sub>4</sub>)<sub>4x</sub>K<sub>4-4x</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Р.А. Власов, Л.А. Чупров // Журнал неорганической химии. – 2004. – № 1. – С. 11.
- 141. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах ураносиликатов группы уранофана-казолита / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, Е.Ю. Страхова // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 4. С. 328.
- 142. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системах «М<sup>II</sup>(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O водный раствор» (М<sup>II</sup> Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Е.В. Сулейманов, Ю.П. Пыхова // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 5. С. 388.
- 143. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «уранованадат  $A^{k}(VUO_{6})_{k}$ ·nH<sub>2</sub>O водный раствор» ( $A^{k}$  H, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca,

Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Pb) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.В. Нипрук, Е.Ю. Пегеева // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 19.

- 144. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «урано-фосфат А<sup>I</sup>PUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O водный раствор» (А<sup>I</sup> H, Li, Na, K, Rb, Cs) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.В. Нипрук // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 2. С. 108.
- 145. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «ураносиликат MHSiUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O – водный раствор» (M – Li, Na, K) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, Е.Ю. Пегеева // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – №1. – С. 26.
- 146. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «ураноборат M<sup>m</sup>(BUO<sub>5</sub>)<sub>m</sub>·nH<sub>2</sub>O – водный раствор» (M<sup>m</sup> – щелочные и щелочноземельные элементы) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, В.О. Хомякова // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75. – № 1. – С. 46.
- 147. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «ураноборат М<sup>II</sup>(BUO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O водный раствор» (М<sup>II</sup> 3d– элементы) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, В.О. Хомякова, О.В. Нипрук // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 1. С. 17.
- 148. Черноруков, Н.Г. Исследование растворимости уранованадатов ряда А<sup>I-</sup> VUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>I</sup> H, Na, K, Rb, Cs, Tl) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.В. Нипрук // Журнал общей химии. 2001. Т. 71. Вып. 7. С. 1064.
- 149. Черноруков, Н.Г. Исследование сложных оксидов состава KB(V)UO<sub>6</sub> (B(V) = Nb, Ta, Sb) / Н.Г. Черноруков, Н.П. Егоров, Е.В. Сулейманов // Радиохимия. 1991. № 4. С. 3.
- 150. Черноруков, Н.Г. Исследование соединений ряда А<sup>II</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>II</sup> Mn, Co, Ni, Cu, Zn) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, И.В. Сергачева // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50. – № 1. – С. 5.

- 151. Черноруков, Н.Г. Исследование соединений ряда А<sup>II</sup>[HGeUO<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>II</sup> Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, И.В. Сергачева // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 46. №6. С. 905.
- 152. Черноруков, Н.Г. Исследование состояния ураноарсенатов состава М<sup>II</sup>(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>II</sup> Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) в водных растворах / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Ю.П. Пыхова, Н.С. Годованова // Журнал общей химии.– 2012. Т. 82. № 8. С. 1263.
- 153. Черноруков, Н.Г. Исследование состояния уранофосфатов состава M<sup>I</sup>PUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>I</sup> – H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) в насыщенных водных растворах / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Ю.П. Пыхова, Н.С. Годованова // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 4. – С. 307.
- 154. Черноруков, Н.Г. Исследование уранилкарбонатов одновалентных металлов / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Е.В. Власова, А.В. Ершова // Журнал неорганической химии. – 2008. – № 4. – С. 528.
- 155. Черноруков, Н.Г. О роли межслоевых атомов и молекулярной воды в формировании кристаллической структуры солей ураномышьяковой кислоты HA-sUO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Ю.П. Пыхова // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 225.
- 156. Черноруков, Н.Г. О роли молекулярной воды и межслоевых атомов М<sup>k</sup> в формировании структуры кристаллов состава М<sup>k</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Е.В. Сулейманов, Ю.П. Пыхова // Вестник ННГУ. 2008. № 6. С. 77.
- 157. Черноруков, Н.Г. Получение и исследование соединений А<sup>I</sup>PUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, Е.В. Сулейманов, Г.Н. Черноруков // Радиохимия. 1994. № 3. С. 209.
- 158. Черноруков, Н.Г. Получение и исследование соединений состава M<sup>I</sup>AsUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, Е.В. Сулейманов, Г.Н. Черноруков // Журнал неорганической химии. – 1994. – № 1. – С. 23.

- 159. Черноруков, Н.Г. Получение и исследование ураносиликатов группы уранофана-казолита / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, О.В. Нипрук // Радиохимия. – 2007. – Т. 49. – № 4. – С. 300.
- 160. Черноруков, Н.Г. Растворимость и термодинамические свойства ураноборатов щелочных элементов / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, В.О. Хомякова // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 3. – С. 250.
- 161. Черноруков, Н.Г. Растворимость соединений ряда А<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>II</sup> Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B<sup>V</sup> P, As) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.А. Егорова, В.О. Хомякова // Радиохимия. 2003. № 2. С. 105.
- 162. Черноруков, Н.Г. Растворимость ураноарсенатов состава MAsUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в воде и водных растворах (M H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.В. Нипрук, В.В. Веридусова // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 2. С. 146.
- 163. Черноруков, Н.Г. Растворимость уранованадатов ряда А<sup>II</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>II</sup> Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Pb) в водных растворах / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.В. Нипрук, Г.М. Лизунова // Радиохимия. 2001. Т. 43. № 2. С. 119.
- 164. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование арсената уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, Ю.П. Пыхова // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 199.
- 165. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование новых представителей уранованадатов // Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, А.В. Князев, М.И. Алимжанов // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 9. С. 1425.
- 166. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование новых сложных оксидов ряда A<sup>I</sup>Nb<sup>V</sup>UO<sub>6</sub> / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, Н.П. Егоров, И.М. Романенко // Журнал общей химии. – 1994. – № 1. – С. 3.
- 167. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ортованадата уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, А.А. Ерёмина // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 5. С. 578.

- 168. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов состава М<sup>III</sup>U<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O (M<sup>III</sup> – La, Ce, Pr, Nd, Sm) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова, Д.В. Блаженова // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83. – № 4. – С. 553.
- 169. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов состава М<sup>III</sup>U<sub>2</sub>O<sub>7.5</sub> (М<sup>III</sup> Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова, К.А. Чаплиёва // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 1. С. 8.
- 170. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование соединений в системах Ni(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и Ni(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.Т. Джабарова // Журнал неорганической химии. – 1998. – № 7. – С. 1090.
- 171. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование соединений в системах Со(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и Co(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.Т. Джабарова // Журнал неорганической химии. – 1999. – № 5. – С. 841.
- 172. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование соединений ряда А<sup>II</sup>(B<sup>V</sup>UO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>II</sup> Мп, Fe, Co, Ni, Cu; B<sup>V</sup> P, As) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.Т. Джабарова, С.В. Барч // Радиохимия. 2000. № 1. С. 16.
- 173. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование соединений состава А<sup>II</sup>(BUO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>II</sup> Mg, Ca) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, О.В. Кортикова, Т.А. Гурьева // Журнал неорганической химии. 2003. № 5. С. 724.
- 174. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование соединений состава Mg(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и Mg(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, Е.В. Сулейманов, Ю.С. Белова // Журнал неорганической химии. – 1998. – № 3. – С. 380.
- 175. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование соединений состава Ва(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и Ва(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, Е.В. Сулейманов, Ю.С. Белова // Журнал неорганической химии. 1997. № 5. С. 693.
- 176. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование соединения состава La(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O / H.Г. Черноруков, А.В. Князев, И.В. Сергачева, О.В. Нип-

рук, Т.А. Гурьева // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 11. – С. 1765.

- 177. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование триураната лития состава LiU<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·6H<sub>2</sub>O / H.Γ. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 6. – С. 707.
- 178. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование триуранатов состава М<sup>II</sup>U<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·nH<sub>2</sub>O (М<sup>II</sup> Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, М.И. Арова, К.А. Чаплиёва // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 1. С. 11.
- 179. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ураноарсенатов лантаноидов и иттрия / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.В. Барч, Е.В. Алексеев // Радиохимия. – 2001. – № 1. – С. 9.
- 180. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ураноборатов состава А<sup>I</sup>BUO<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>I</sup> щелочные металлы) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, О.В. Кортикова, Л.А. Чупров // Радиохимия. 2003. № 1. С. 11.
- 181. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ураногерманатов магния и кальция / Н.Г. Черноруков, В.Е. Кортиков // Радиохимия. 2003. Т.45. №5. –С. 469.
- 182. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ураногерманатов щелочных металлов / Н.Г. Черноруков, В.Е. Кортиков // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47. – № 9. – С. 1409.
- 183. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ураносиликата магния / Н.Г. Черноруков, В.Е. Кортиков// Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 1949.
- 184. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ураносиликатов лантаноидов и иттрия / Н.Г. Черноруков, А.В.Князев, Т.А.Гурьева, Л.А. Чупров / Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50. – № 8. – С. 1136.
- 185. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование уранофосфатов и ураноарсенатов иттрия, лантана и самария / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.В. Барч,

Е.В. Алексеев // Вестник Нижегородского университета. Серия Химия. – 1998. – № 1. – С. 34.

- 186. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование уранофосфатов и ураноарсенатов алюминия, галлия и индия / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.В. Барч // Журнал неорганической химии. – 2001. – № 9. – С. 1435.
- 187. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование уранофосфатов лантаноидов и иттрия / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, С.В. Барч, Е.В. Алексеев // Радиохимия. – 2001. – № 3. – С. 209.
- 188. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование фосфатов уранила состава (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, Ю.П. Пыхова // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 2. – С. 116.
- 189. Черноруков, Н.Г. Синтез и кристаллическая структура тетрарубидийуранилкарбоната / Н.Г. Черноруков, Ю.Н. Михайлов, А.В. Князев, А.С. Канищева, Е.В. Замковая // Журнал координационной химии. – 2005. – № 5. – С. 387.
- 190. Черноруков, Н.Г. Синтез и свойства ураносиликатов ряда М[HSiUO<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O (M = NH<sub>4</sub>, Li, Na, K, Rb, Cs) / Н.Г. Черноруков, В.Е. Кортиков // Журнал общей химии. 2001. Т. 71. № 11. С. 1761.
- 191. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и свойства соединений А<sup>II</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>II</sup> Ni, Zn, Cd) // Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, А.В. Князев, А.И. Сучков // Журнал неорганической химии. 1998. Т. 43. № 7. С. 1085.
- 192. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и свойства соединений А<sup>II</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>II</sup> Мп, Fe, Co, Cu) // Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, А.В. Князев, А.И. Сучков // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 874.
- 193. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и свойства соединений А<sup>III</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>III</sup> Y, La, Ce, Sm, Dy, Lu) // Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, А.В. Князев, Е.Ю. Климов // Радиохимия. 1999. Т. 41. № 6. С. 481.
- 194. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и свойства соединений А<sup>III</sup>(VUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>III</sup> Y, La, Ce, Sm, Dy, Lu) // Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, А.В. Кня-

зев, О.В. Феоктистова // Журнал неорганической химии. – 2000. – Т. 45. – № 12. – С. 1951.

- 195. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и свойства соединений Sr(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и Sr(AsUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, Е.В. Сулейманов, Ю.С. Белова // Радиохимия. 1996. № 5. С. 729.
- 196. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и свойства соединений состава М<sup>II</sup>[HGeUO<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (M<sup>II</sup> = Sr, Ba) / Н.Г. Черноруков, В.Е. Кортиков // Журнал неорганической химии. –2003. – Т. 48. – №8. – С. 1124.
- 197. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и физико-химические свойства резерфордина и тетранатрийуранилтрикарбоната / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.А. Князева, И.В. Сергачева // Радиохимия. – 2002. – № 3. – С. 196.
- 198. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение и физико-химические свойства соединений A<sup>I</sup><sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·nH<sub>2</sub>O (A<sup>I</sup> – Li, Na, K, NH<sub>4</sub>) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.А. Князева, Ю.В. Разина // Радиохимия. – 2003. – № 4. – С. 298.
- 199. Черноруков, Н.Г. Состояние труднорастворимых ураносиликатов состава M<sup>I</sup>HSiUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O в насыщенных водных растворах (M<sup>I</sup> – Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, Е.Ю. Пегеева // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 418.
- 200. Черноруков, Н.Г. Термодинамика ураноборатов рубидия и цезия / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин, А.В. Князев, В.О. Хомякова, Ю.С. Сажина // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – № 10. – С. 1741.
- 201. Черноруков, Н.Г. Термодинамика ураногерманата меди / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, И.В. Сергачева // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 5. С. 435.
- 202. Черноруков, Н.Г. Термодинамика ураносиликата лантана / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.С. Шейман // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 4. С. 308.
- 203. Черноруков, Н.Г. Термодинамика ураносиликата магния / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.С. Шейман // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 3 С. 240.

- 204. Черноруков, Н.Г. Термохимия соединений ряда А<sup>III</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (A<sup>III</sup> Y, Ln; n = 0, 10) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Т.А. Гурьева // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1381.
- 205. Черноруков, Н.Г. Физическая химия соединений М<sup>I</sup>P(As)UO<sub>6</sub> (M<sup>I</sup> = H, Li, Na, K, Rb, Cs) и их кристаллогидратов / Н.Г. Черноруков, Н.В. Карякин // Успехи химии. 1995. № 10. С. 975.
- 206. Черноруков, Н.Г. Экспериментальное исследование и моделирование гетерогенных равновесий «кристаллический уранованадат – водный раствор» / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.В. Нипрук // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. – 2000. – Вып. 2. – С. 208.
- 207. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование соединений состава А<sup>II</sup>SiUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O (А<sup>II</sup> Sr, Pb, Ba) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Е.Ю. Страхова, Т.А. Гурьева // Журнал неорганической химии. –2004. –Т. 49. № 11. С. 1770.
- 208. Чернорукова, А.С. Химическая термодинамика ураносиликатов щелочных элементов: дис. ... канд.хим.наук: 02.00.04 / Чернорукова Анна Сергеевна. Нижний Новгород, 2003. 112 с.
- 209. Черняев, И.И. Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии. / И.И. Черянев, В.А. Головня, Г.В. Эллерт, Р.Н. Щелоков, В.К. Марков. – Женева, 1958. – С. 2138.
- 210. Чухланцев, В.Г. Произведения растворимости арсенатов уранила / В.Г. Чухланцев, А.К. Шарова // Журнал неорганической химии. 1956. № 1. С. 36.
- 211. Шашкин, Д.П. Кристаллическая структура франсфиллита / Д.П. Шашкин // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 220. – № 6. – С. 1410.
- 212. Щипанова, О.В. Новые данные по структуре и диагностике трёгерита и водородного ураноспинита / О.В. Щипанова, Л.Н. Белова, П.В. Прибытков, А.П. Катаргина // ДАН СССР. – 1971. – № 1. – С. 178.
- 213. Юхневич, Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г.В. Юхневич. М.: Наука, 1973. – 208 с.

## Зарубежные издания

- 214. Abeledo, M.J. Runquilite, a calcium uranyl silicate / M.J. Abeledo,
   M.R. Benyacar, E.E. Galloni // American Mineralogist. 1960. V.45. P.1078.
- 215. Abraham, F. Carnotite analogues: synthesis and properties of the Na<sub>1-x</sub>,K<sub>x</sub>UO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> solid solution (0 < x < 1) / F. Abraham, S. Dion, M. Saadi // Journal of Materials Chemestry. 1993. V. 3. P. 495.</p>
- 216. Ahrland, S. On the Complex Chemistry of the Uranyl Ion. V. The Complexity of Uranyl Sulfate / S. Ahrland // Acta Chemica Scandinavica. 1951. № 5. P. 1151.
- 217. Allen, K.A. The uranyl sulfate complexes from tri-*n*-octylamine extraction equilibriua / K.A. Allen // Journal of the American Chemical Society. 1958. № 16. P. 4133.
- 218. Allpress, J.G. The reaction of uranium oxides with alkali halides / J.G. Allpress, J.S. Andersen, A.N. Hambly // Journal of inorganic nuclear chemistry. 1968. № 30. Р. 1195.
- 219. Anderson, H.L. Neutron production and absorption in uranium / H.L. Anderson, E.
   Fermi, L. Szilárd // The Physical Review. 1939. № 56. P. 284.
- 220. Appleman, D.E. The crystal structures of synthetic anhydrous carnotite,  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  and its cesium analogue,  $Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$  / D.E. Appleman, H.T. Evans // American Mineralogist. 1965. V. 50. P. 825.
- 221. Arden, T.V. Adsorption of complex anions from uranyl sulphate solution by anionexchange resins / T.V. Arden, G.A. Wood // Journal of the Chemical Society. – 1956. – P. 1596.
- 222. Arden, T.V. Anion exchange in uranyl sulphate solution. High-concentration effects and rare studies / T.V. Arden, M. Rowley // Journal of the Chemical Society. – 1957. – P. 1709.
- 223. Bachet, P.B. Structure de Mg[(UO<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O //P.B. Bachet, C. Brassy, A. Cousson // Acta Crystallographica. 1991. № C47. P. 2013.

- 224. Barton, R.B. Synthesis and properties of carnotiteand its alkali analogues / R.B. Barton // American Mineraligist. 1958. V. 43. P. 799.
- 225. Becquerel, H. On the rays emitted by phosphorescence / H. Becquerel // Comptes rendus. 1896. № 122. P. 420.
- 226. Beintema, J. On the composition and the crystallography of autunite and the metaautunites / J. Beintema // Recueil des travaux chimiques des pays-bas journal of the Royal Netherlands. – 1938. – № 57. – P. 155.
- 227. Bernardini, C. Enrico Fermi: His Work and Legacy / C. Bernardini, L. Bonolis. New York: Springer, 2004. – pp. 177.
- 228. Blasse, G. Luminescence of barium uranyl phosphate / G. Blasse, J.M.P. Van Den Dungen // Journal of inorganic and nuclear chemistry. – 1978. – № 40. – P. 2017.
- 229. Bohr, N. The structure of the atom / N. Bohr // Die Naturwissenschaften. 1923. Nº 11. P. 606.
- 230. Boisen, Jr. Framework silica structures generated using simulated annealing with a potential energy function based on an H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> molecule // Jr. Boisen, // Physics and Chemistry of Minerals. 1994. № 21. P. 269.
- 231. Boltwood, B.B. On the ultimate disintegration products of the radioactive elements
   / B.B. Boltwood // American Journal of Science. 1905. № 4. P. 253.
- 232. Borene, J. Structure crystalline de l'uranyl-vanadate de nickel tetrahydrate Ni(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O / J. Borene, F. Cesbron // Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Crystallographie. – 1970. – V. 93. – P. 426.
- 233. Borene, J. Structure crystalline de la curienite Pb(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O / J. Borene, F. Cesbron // Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Crystallographie. 1971. V. 94. P. 8.
- 234. Botto, I.L. Kristallographie Daten von Ammoniumuranylphosphat-trihydrat / I.L.
  Botto, E.J. Baran, P.J. Aymonino // Z. Chem. 1976. № 16. Р. 163. (74)
- 235. Branche, G. La vanuralite, nouveau mineral uranitere / G. Branche, P. Bariant, F. Chantret, R. Pouget, A. Rinsky // Comptes rendus de l'Académie des Sciences. 1963. V. 256. № 25. P. 5374.

- 236. Brendler, V. Complexationin the System UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/OH<sup>-</sup> (aq): Potentiometrie and Spectroscopic Investigations at very Low lonic Strengths / V. Brendler, G. Geipel, G. Bernhard, H. Nitsche // Radiochimica Acta. 1996. V. 74. P. 75.
- 237. Bruno, J. The solubility of amorphous and crystalline schoepite in neutral to alkaline solutions / J. Bruno, A. Sandino // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1989. – № 127. – P. 871.
- 238. Burns, P.C. CCD area detectors of X-rays applied to the analysis of mineral structures / P.C. Burns // Canadian Mineralogist. – 1998. – № 3. – P 847.
- 239. Burns, P.C. Crystal chemistry of uranium oxocompound: an overview in book Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / P.C. Burns, S.V. Krivovichev, I.G. Tananaev – Amsterdam: Elsevier, 2007. – P. 1–30.
- 240. Burns, P.C. The Crystal Chemistry of Uranium / P.C.Burns, R.J. Finch. Washington: Mineralogical Society of America, 1999. P. 23–90.
- 241. Burns, P.C. The structure of boltwoodite and implications of solid-solution towards sodium boltwoodite / P.C.Burns // Canadian Mineralogist. 1998. V. 36. P. 1069.
- 242. Burns, P.C. Uranyl minerals and inorganic phases; a comparison and hierarchy of crystal structures / P.C. Burns, M.L. Miller, R.C. Ewing // Canadian Mineralogist. 1996. № 4. P. 845.
- 243. Cannery, G. La sintesy della carnotite / G. Garnery, V. Pestelli // Chemical Communications. 1981. P. 784.
- 244. Carnot, M.A. Etude sur les reactions des vanadates an point de vue de l'analuse chimique / M.A. Carnot // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Paris. – 1987. – V. 104. – P. 1850.
- 245. Casas, I. Kinetic and thermodynamic studies of uranium minerals assessment of the longterm evolution of spent nuclear fuel / I. Casas, J. Bruno, E. Cera // Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., SKB Technical Report. Stockholm, Sweden, - 1994. - V. 94. - P. 16.

- 246. Cesbron, F. Etude cristallographique et comporte ment thermique des uranylvanadates de Ba, Pb, Sr, Mn, Co et Ni / F. Cesbron // American mineralogist. – 1970. – V. 93. – № 3. – P. 320.
- 247. Cesbron, F. Nouvelles donnees sur la vanuralite. Existance de la metavanuralite / F. Cesbron // Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Crystallographie. 1970. V. 93. № 2. P. 242.
- 248. Chadwick, J. Possible Existence of a Neutron / J. Chadwick // Nature. 1932. № 3252. P. 312.
- 249. Chadwick, J. The Existence of a Neutron / J. Chadwick // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1932. № 830. P. 692.
- 250. Cheng, M. Transformation of β–Ni(OH)<sub>2</sub> to NiO nano-sheets via surface nanocrystalline zirconia coating: share and size retention // M. Cheng, B. Hwang // Nanoscale Research Letter. – 2007. – № 2. – P. 28.
- 251. Chernorukov, N.G. Physico-chemical stady of heterogeneous equilibria in soltaqueous systems of inorganic compounds of uranium (VI) / N.G. Chernorukov, O.V. Nipruk // Czechoslovak Journal of Physics. – 2006. – V. 56.
- 252. Cordfunke, E.H.P. Sodium uranates: preparation and thermochemical properties / E.H.P. Cordfunke, B.O. Loopstra // Journal of inorganic nuclear chemistry. 1971.
   № 33. P. 2427.
- 253. CRS Handbook of Chemistry and Physics / Ed. D.R. Lide. Taylor&Francis: CRC Press, 2007. – P. 9.77.
- 254. Curie, P. Sur une nouvelle substance fortement radio-active contenue dans la pechblende / P. Curie, M. Curie, G. Bemont // Comptes rendus. 1898. № 127. P. 215.
- 255. Curie, P. Sur une substance nouvelle radio-active contenue dans la pechblende / P.
   Curie, M. Curie // Comptes rendus. 1898. № 127. P. 175.

- 256. Demartin, F. The importance of accurate crystal structure determination of uranium minerals. II. Soddyite (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O / F. Demartin, C.M. Gramaccioli, T. Pila-ti // Acta Crystallographica. 1992. P. 48.
- 257. Dickens, P.G. Hydrogen insertion compounds of UO<sub>3</sub> / P.G. Dickens, S.V. Hawke,
  M.T. Weller // Materials Research Bulletin. 1984. № 5. P. 543.
- 258. Dickens, P.G. Structure of CuU<sub>3</sub>O<sub>10</sub> / P.G. Dickens, G.P. Stuttard, S. Patat // Journal of Materials Chemistry. – 1993. – № 4. – P. 339.
- 259. Dion, C. Contribution a la counaissance du systeme UO<sub>3</sub> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Na<sub>2</sub>O / C. Dion // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1974. – № 12. – P. 2701.
- 260. Dunn, H. W. X-ray diffraction data for some uranium compounds / H.W. Dunn // Report ORNL-2092. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge. Tennessee. USA. – 1956. (PDF 13-0076)
- 261. Ellet, V. Characterization of Hydroxide Complexes of Uranium (VI) by Time-resolved Fluorescence Spectroscopy / V. Ellet, G. Bidoglio, N. Omenetto, L. Parma, I. Grenthe // Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction. 1995. V. 91. P. 2275.
- 262. Finch, R.J. Structural relations among schoepite, metaschoepite and degidrated schoepite / R.J. Finch, F.C. Hawthorne, R.C. Ewing // Canadian Mineralogist. 1998. № 3. P. 831.
- 263. Finch, R.J. The crystal structure of schoepite [(UO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> / R.J. Finch, M.A. Cooper, F.C. Hawthorne, R.C. Ewing // Canadian Mineralogist. 1996. № 5. P. 1071.
- 264. Fitch, A.N. The room-temperature structure of DUO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>·4D<sub>2</sub>O by powder neutron diffraction / A.N. Fitch, L. Bernard, A.T. Howe, A.F. Wright, B.E.F. Fender // Acta Crystallographica. 1983. № C39. P. 159.
- 265. Fitch, A.N. The structure of deuterated lithium uranyl arsenate tetrahydrate LiUO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>·4D<sub>2</sub>O by powder neutron diffraction / A.N. Fitch, B.E.F. Fender, A.F. Wright // Acta Crystallographica. – 1982. – № B38. – P. 1108.

- 266. Fitch, A.N. The structure of KUO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·3D<sub>2</sub>O refined from neutron and synchrotron-radiation powder diffraction data / A.N. Fitch, M. Cole // Materials Research Bulletin. – 1991. – № 26. – P. 407.
- 267. Frondel, C. Boltwoodite, a new uranium silicate / C. Frondel, J. Ito // Science. 1956. V. 124. P. 931.
- 268. Frondel, C. Systematic mineralogy of uranium and thorium / C. Frondel // Geological Survey Bulletin. – 1958. – V. 1064. – P. 3.
- 269. Fujino, T. Reaction of lithium and sodium nitrates and carbonates with uranium oxides / T. Fujino, K. Ouchi, T. Yamashita, H. Natsume // Journal of nuclear materials. 1983. № 116. P. 157.
- 270. Garnall, W.T. Synthesis of polyuranates / W.T. Garnall, A. Walkers, S.J. Neufeldt
   // Inorganic Chemistry. 1966. № 5. P. 2135.
- 271. Gasperin, M. Synthese et structure du borouranate de calcium: CaB<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>10</sub> / M. Gasperin // Acta Crystallographica. 1987. № 43. P. 1247.
- 272. Gasperin, M. Synthese et structure du borouranate de lithium, LiBUO<sub>5</sub> / M. Gasperin // Acta Crystallographica. 1990. № 46. P. 372.
- 273. Gasperin, M. Synthese et structure du borouranate de sodium, NaBUO<sub>5</sub> / M. Gasperin // Acta Crystallographica. 1988. № 44. P. 415.
- 274. Gasperin, M. Synthese et Structure de trios niobouranates d'ion monovalents: TINb<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>11.5</sub>, KNbUO<sub>6</sub> et RbNbUO<sub>6</sub> / M. Gasperin // Journal of Solid State Chemistry. – 1987. – V. 67. – P. 219.
- 275. Gasperin, M. Synthese et structure du diborouranate de magnesium, MgB<sub>2</sub>UO<sub>7</sub> / M. Gasperin // Acta Crystallographica. 1987. V. 43. P. 2264.
- 276. Gasperin, M. Synthese et Structure du niobouranate de cesium CsNbUO<sub>6</sub> / M. Gasperin // Acta Crystallographica. 1987. V. C43. P. 404.
- 277. Gasperin, M. Synthese et structure du tetraborouranate de nickel, Ni<sub>7</sub>B<sub>4</sub>UO<sub>16</sub> / M. Gasperin // Acta Crystallographica. 1989. V. 45. P. 981.

- 278. Geoffrey, C.A. X-ray photoelectron spectroscopy of alkali earth metal urinate complexes / C.A. Geoffrey, A.G. Griffiths, B.J. Lee // Transition Metal Chemistry. 1978. № 3. P. 229.
- 279. Gerbert, E. The crystal structure of lithium uranate / E. Gerbert, H.R. Hoekstra,
  A.H. Reis, S.W. Peterson // Journal of inorganic nuclear chemistry. 1978. №
  40. P. 65.
- 280. Giammar, D.E. Factors Affecting the Dissolution Kinetics of Volcanic Ash Soils: Dependencies on pH, CO<sub>2</sub>, and Oxalate / D.E. Diammar, J.G. Hering // Environmental Science & Technology. – 2004. – № 38. – P. 171.
- 281. Ginderow, D. Structure de l'uranophane alpha, Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> / D. Ginderow // Acta Crystallographica. 1988. V. 44. P. 421.
- 282. Gorman, D.H. Studies of radioactive compounds: VIII-Uranophane and beta- uranophane / D.H. Gorman, E.W. Nuffield // American Mineralogist. –1955. – V.40. – P. 634.
- 283. Gorman, D.H. Studies of radioactive compounds: V–Soddyite / D.H. Gorman // American Mineralogist.– 1952. – V.37. – P. 386.
- 284. Gorman-Lewis, D. Review of uranyl mineral solubility measurements / D. Gorman-Lewis, P.C. Burns, J.B. Fein // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2008. – V. 40. – P. 335.
- 285. Gorman-Lewis, D.J. Thermodynamic properties of soddyite from solubility and calorimetric measurements / D.J. Gorman-Lewis // Journal of Chemical Thermodynamics. 2007. V. 39. № 4. P. 568.
- 286. Grenthe, I. Chemical thermodynamics of uranium / I. Grenthe, J. Fuger, R.Koning et al.– North-Holland, Amsterdam, 2004. – 715 p.
- 287. Griffiths, T.R. A review of the high temperature oxidation of uranium oxides in molten salts and in the solid state to form alkali metal urinates, and their composition and properties / T.R. Griffiths, V.A. Volkovich // Journal of nuclear materials. 1999. № 274. P. 229.

- 288. Guillaumont, R. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, and Plutonium / R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A.Palmer, M. H. Rand. – Amsterdam: Elsevier, 2003.
- 289. Guiter, H. Lithium monouranates Li<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> / H. Guiter // Comptes Rendus de l Academie des Sciences. – 1939. – № 209. – P. 561.
- 290. Hahn, O. Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle / O. Hahn, F. Strassmann // Naturwissenschaften. – 1939. – № 1. – P. 11.
- 291. Hauck, J. Uranates(VI) and tungstates(VI) within the system Li<sub>2</sub>O UO<sub>3</sub> WO<sub>3</sub> / J. Hauck // Journal of inorganic nuclear chemistry. 1974. № 36. P. 2291.
- 292. Haverbeke, L. Solubility and spectrochemical characteristics of synthetic chernikovite and mata-aucoleite / L.V. Haverbeke, R. Vochten, K.V. Springel // Mineralogical Magazine. – 1996. – №. 60. – P. 759.
- 293. Heidt, Z. Interaction uranium with oxalic acid / Z. Heidt // Journal of Physical Chemistry. 1942. № 46. P. 624.
- 294. Heitanen, S. Studies on the hydrolysis of metal ions. The hydrolysis of the ura-nium(IV) ion, U<sup>4+</sup> / S. Heitanen // Acta Chemica Scandinavica. 1956. № 10. P. 1531.
- 295. Hewlett, R.G. The New World. 1939 1946 Volume 1 of a history of the United States Atomic Energy Comission / R.G. Hewlett, O.E. Anderson. Pennsylvania: The Pennsyllvania state university press, 1962. 831 p.
- 296. Hoekstra, H.R. Infra-red spectra of some alkali metal uranates / H.R. Hoekstra // Journal of inorganic nuclear chemistry. 1965. № 27. P. 801.
- 297. Hoekstra, H.R. Structural studies on Li<sub>4</sub>UO<sub>5</sub> and Na<sub>4</sub>UO<sub>5</sub> / H.R. Hoekstra, S. Siegel // Journal of inorganic nuclear chemistry. 1964. № 26. P. 693.
- 298. Honea, R.M. New data on boltwoodite, an alkali uranyl silicate / R.M. Honea // American Mineralogist. – 1961. – V. 46. – №1. – P. 12.
- 299. Honea, R.M. New data on gastunite, an alkali uranyl silicate / R.M. Honea // American Mineralogist. – 1959. – V. 44.

- 300. Hostetler, P.B. Transportation and precipitation of uranium and vanadium at low temperatures, with special reference to sandstone type uranium deposits / P.B. Hostetler, R.M. Garrels // Economic Geology. 1962. V.57. №2. P. 137.
- 301. Huynen, A. M. Structure de la Kasolite / A.M. Huynen, J. Piret-Meunier, M.van Meerssche // Academie Royale de Belgique, Classe des Sciences: Bulletin. BCSAA, - 1963. - V. 49. - P. 192.
- 302. Huynen, A.M. Confirmation de la structure de la sclodowskite / A.M. Huynen,
  M.van Meerssche // Bull. Class. Sci. Acad. Roy. Belg., 5-e Serie. 1962. V. 48. –
  № 8. P. 742.
- 303. Ilton, E.S. The Dissolution of Synthetic Na-Boltwoodite in Sodium Carbonate Solutions / E.S. Ilton, C. Liu, W. Yantasee // Geochimica Et Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. № 19. P. 4836.
- 304. Joliot-Curie, I. Sur les radioéléments formés dans l'uranium et le thorium irradiés par les neutron / I. Joliot-Curie, P. Savic // Computes rendus. 1939. № 208. P. 343.
- 305. Keskar, M. Phase diagram investigations of K–Sr–U–O system / M. Keskar, R. Agarwal // Journal of Nuclear Materials. 2011. V. 413. P. 145.
- 306. Khosrawan-Sazedj, F. The crystal structure of meta-uranocircite II, Ba(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O / F. Khosrawan-Sazedj // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. – 1982. – № 29. – S. 193.
- 307. Kramer-Schnabel, U. Solubility products and complex formation equilibria in the systems uranyl hydroxide and uranyl carbonate at 25°C / U Kramer-Schnabe, H. Bischoff, R.H. Xi, G. Marxl // Radiochimica Acta. 1992. № 56. P. 183.
- 308. Krivovichev, S. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds /
   S. Krivovichev, P. Burns, I. Tananaev. Elsevier, 2007. 504 p.
- 309. Krivovichev, S.V. Crystal chemistry of uranyl molybdates. I. The structure and formula of umohoite / S.V. Krivovichev, P.C. Burns // Canadian Mineralogist. 2000. – № 38. – P. 717.

- 310. Krol, D.M. Analysis of the luminescence spectra of some uranates / D.M. Krol // Journal of The Chemical Society-dalton Transactions. 1981. № 3. P. 687.
- 311. Langmur, D. Uranium solution mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits / D. Langmur // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1972. – V. 42. – №6. –P. 547.
- 312. Larson, J.W. Thermochemistry of Vanadium (V) in Aqueous Solutions / J.W. Larson // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1995. – V. 40. – P. 1276.
- 313. Legros, J. P. Coordination de l'uranium par l'ion germanate. II Structure du germanate d'uranyl dihydrate (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> / J.P. Legros, Y. Jeannin // Acta Crystallographica. – 1975. – V. 31. – P. 1140.
- 314. Legros, J.P. Coordination de l'uranium par l'ion germinate. I Structure d'un uranyl germinate de cuivre Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>HGeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> / J.P. Legos, Y. Jeannin // Acta Crystallographica. – 1975. – № 31. – P. 1133.
- 315. Legros, J.P. Sur un silicate d'uranyle, isomorphe du germanated'uranyle et sur les solutions solid escorrespondantes / J.P. Legros, R. Legros, E. Masdupuy // Bulletin de la Société Chimique de France – 1972. – V. 8. – P. 3051.
- 316. Lehmann, S. Syntheses and spectroscopic characterization of uranium (VI) silicate minerals / S. Lehmann, G. Geipel, H. Foerstendorf // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2008. – V. 275. – P. 633.
- 317. Locock, A.J. Crystal structures and synthesis of the copper members of the autunite and meta-autunite groups: torbernite, zeunerite, metatorbernite and meta zeunerite / A.J. Locock, P.C. Burns // Canadian Mineralogist. 2003. № 41. P. 489.
- 318. Locock, A.J. Divalent transition metals and magnesium in structures, that contain the autunite-type sheet / A.J. Locock, P.C. Burns, T.M. Flynn // Canadian Mineralogist. – 2004. – № 42. – P. 1699.
- 319. Locock, A.J. Structures and syntheses of framework triuranyl diarsenate hydrates / A.J. Locock, P.C. Burns // Journal of Solid State Chemistry. 2003. №. 176. P. 18.

- 320. Locock, A.J. Structures and synthesis of layered and framework amine-bearing uranyl arsenates and phosphates / A.J. Locock, P.C. Burns, M.J.M. Duke, T.M. Flynn // Canadian Mineralogist. – 2004. – № 42. – P. 973.
- 321. Locock, A.J. Structures of strontium- and barium-dominant compounds that contain the autunite-type sheet / A.J. Locock, P.C. Burns, T.M. Flynn // Canadian Mineralogist. – 2005. – № 43. – P. 721.
- 322. Locock, A.J. The crystal structure of synthetic autunite, Ca[(UO<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub> / A.J. Locock, P.C. Burns // American Mineralogist. 2003. № 88. P. 240.
- 323. Locock, A.J. The crystal structure of triyranyl diphosphate tetrahydrate /
   A.J. Locock, P.C. Burns // J. Solid State Chemistry. 2002. № 163. P. 275.
- 324. Lopes de Rodrigues, E. Sur l'etude du systeme: diuranate de sodiumhemipentoxyde de vanadium // E. Lopes de Rodrigues, C. Dion, S.M. Leroy // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Paris. – 1970. – V. 25. – P. 1015.
- 325. MacDowell, W. Uranium extraction by di-*n*-decylamine sulfate / W. MacDowell,
  C. Baes // Journal of Physical Chemistry. 1958. № 62. P. 777.
- 326. Magill, J. Radioactivity, radionuclides, radiation / J. Magill, J. Galy. New York.: Springer, 2005. – 259 c.
- 327. Majumdar, D. A comparative theoretical tudy of bonding in UO<sub>2</sub><sup>++</sup>, UO<sub>2</sub><sup>+</sup>, UO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub>U(CO)<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / D. Majumdar, K. Balasubramanian, H. Nitsche // Chemical Physics Letters. 2002. V. 361. P. 143.
- 328. Mann, A.W. Chemical ore genesis models for the precipitation of carnotite in calcrete / A.W. Mann // Mineral research laboratories division of mineralogy. 1974.
   P. 31.
- 329. Markovic, M. Precipitation of NH<sub>4</sub>UO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O Solybility and Structural Comparison with Alkali Uranyl (2+) Phosphates / M. Markovic, N. Pavkovic, N.D. Pavkovic // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1988.
   № 4. P. 557.

- 330. Markovic, M. Solubility and Equilibrium Constants of Uranyl (2+) in Phosphate Solutions / M. Markovic, N. Pavkovic // Inorganic Chemistry. 1983. № 22. P. 978.
- 331. Martell, AE. NIST Critically Selected Stablity Constants of Metal Complexes, Database, 6.0 for Windows. U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. – 2001.
- 332. Mayer, H. Synthetic Bayleyite, Mg<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O: Thermochemistry, crystallography and crystal structure / H. Mayer, K. Mereiter // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. – 1986. – V. 35. – S. 133.
- 333. McBurney, T.C. Haiweeite, A new Uranium mineral from California / T.C. McBurney, J. Murdoch // American Mineralogist. – 1959. – V. 44.
- 334. McKinley, J.P. Microscale controls on the fate of contaminant uranium in the vadoze zone, Hanford Site, Washington / J.M. McKinley, J. M. Zachara, C. Liu, S.C. Heald, B.I. Prenitzer, B.W. Kempshall // Geochimica and Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70. – P. 1873.
- 335. McMillan, E.M. Radioactive element 93 / E.M. McMillan, P.H. Abelson // The Physical Review. – 1940. – № 57. – P. 1185.
- 336. Meinrah, G. Behaviour of U(VI) solids under conditions of natural aquatic systems
  / G. Meinrah, T. Kimura // Inorganica Chimica Acta. 1993. № 204. P. 79.
- 337. Meinrah, G. Stokes Relationship in Absorption and Fluorescence Spectra of U(VI) Species / G. Meinrah, Y. Kato, T. Kimura, Z. Yoshida // Radiochimica Acta. 1996. № 75. P. 159.
- 338. Meitner, L. Disintegration of Uranium by Neutrons: a New Type of Nuclear Reaction / L. Meitner, O. Frisch // Nature. – 1939. – № 3615. – P. 239.
- 339. Mereiter, K. Structure of strontium tricarbonatodioxouranate (VI) octahydrate / K. Mereiter // Acta crystallographica. – 1986. – V. 42. – P. 1678.
- 340. Mereiter, K. Structure of thallium tricarbonatodioxouranate (VI) / K. Mereiter // Acta crystallographica. – 1986. – V. 42(C). – P. 1682.

- 341. Mereiter, K. The crystal structure of Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O / K. Mereiter // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. – 1982. – V. 30. – S. 277.
- 342. Mijlhoff, F.C. The Crystal Structure of α- and β-Cs<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / F.C. Mijlhoff, D.J.W. Ijdo, E.H.P. Cordfunke // Journal of solid state chemistry. 1993. № 102. P. 299.
- 343. Miller, S.A. The crystal structure of saleeite, Mg[UO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O / S.A. Miller,
  J.C. Taylor // Zeitschrift fur Kristallographie. 1986. № 177. S. 247.
- 344. Moll, H. Interaction of uranium (VI) with silic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy / H. Moll, G. Geipel, V. Brendler, G. Bernhard, H. Nitshe // Journal of Alloys and Compounds. 1998. V. 271–273. P. 765.
- 345. Moll, H. Solubility and speciation of (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O / H. Moll, G. Geipel, W. Matz // Radiochimica Acta. 1996. V. 74. P. 3.
- 346. Morosin, B. Hydrogen uranyl phosphate tetrahydrate, a hydrogen ion solid electrolyte / B. Morosin // Acta Crystallographica. – 1978. – № B34. – P. 3732.
- 347. Moulin, C. Uranium Speciation in Solution by time-resolved laser-induced fluorescence / C. Moulin, P. Decambox // Analytical Chemistry. – 1995. – V. 67. – P. 348.
- 348. Mrose, M.E. Studies of uranium minerals: Synthetic uranospinites / M.E. Mrose // American Mineralogist. – 1953. – № 11/12. – P.1159.
- 349. Mu#ller, K. Aqueous Uranium (VI) Hydrolysis Species Characterized by Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy / K. Mu#ller, V. Brendler, H. Foerstendorf // Inorganic chemistry. 2008. V. 47. P. 10127.
- 350. Nguyen,S. N. Standard Gibbs free energies of formation at the temperature 303.15 K of four uranyl silicates: Soddyite, uranophane, sodium boltwoodite and sodium weeksite / S.N. Nguyen, R.J. Silva, H.C. Weed, J.E.J. Andrews// Journal of Chemical Thermodynamics. – 1992. – V. 24. – P. 359.
- 351. Nipruk, O.V. State of uranyl silicates M<sup>II</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (M<sup>II</sup> − Mn, Co, Ni, Cu, Zn) in aqueous solutions / O.V. Nipruk, N.G. Chernorukov, N.S. Zakharycheva,

E.L. Kostrova // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2013. – V. 298. – P. 519.

- 352. Nozik, Yu. Z. Neutron diffraction study of synthetic soddyite by the fullprofile analysis technique / Yu.Z. Nozik, L.M. Kuznetsov // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1990. – V.35. – P. 1563.
- 353. Ohwade, K. Uranium-oxygen lattice vibrations of lithium, β-sodium and β-strontium uranates / K. Ohwade // Journal of inorganic nuclear chemistry. 1970.
   № 32. P. 1209.
- 354. Outerbridge, W.F. Weeksite, A new uranium silicate from the Thomas range, Juab county, Utah / W.F. Outerbridge, M.H. Staatz, R. Meyrowitz, A.M. Pommer // American Mineralogist. – 1960. – V. 45. – P. 39.
- 355. Pavkovic, N. Identification and characterizatia of alkalie uranyl (2+) phosphates / N. Pavkovic, M. Markovic, B. Kojic-Prodic / Croatica Chemica Acta. 1982. № 4. P. 405.
- 356. Pavkovic, N. Spontaneous precipitation in the system uranyl (2+), nitrate potassium hydroxide – phosphoric acid – water / N.Pavkovic, M. Markovic, B. Kojic-Prodic / Croatica Chemica Acta. – 1982. – № 4. – P. 393.
- 357. Pekarek, V. Synthetic double phosphates of uranyl with divalent cations: solubility and some physic-chemical properties / V. Pekarek, V. Vesely, J. Ullrich // Bulletin de la societe chimique de France. – 1968. – P. 1844.
- 358. Perez, I. The thermodynamics and kinetics of uranophane dissolution in bicarbonate test solutions / I. Perez, I. Casas, M. Martin, J. Bruno // Geochimica Et Cosmochimica Acta. -2000. - V. 64. - P. 603.
- 359. Piret-Meunier, J. Structure de la Jachimovite. Cu<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> / J. Piret-Meunier, M. van Meerssche // Academie Royale de Belgique, Classe des Sciences: Bulletin BCSAA. – 1963. – V. 49. – P. 181.
- 360. Plesko, E.P. Infrared vibrational characterization and synthesis of a family of hydrous alkali uranyl silicates and hydrous uranyl silicate minerals / E.P. Plesko, B.E. Scheetz, W.B. White // American Mineral. 1992. V. 77. P. 431.

- 361. Pokrovsky, G. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids / G.Pokrovsky,J. Schott // Geochim. et Cosmochim. Acta.– 1998. – V. 62, №9. – P. 1631.
- 362. Prins, G. Uranates (VI) in the system Li<sub>2</sub>O UO<sub>3</sub> / G. Prins, E.H.P. Cordfunke // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – № 2. – P. 177.
- 363. Rai, D., Solubility of (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in H<sup>+</sup> Na<sup>+</sup> OH<sup>-</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> H<sub>2</sub>O and its comparison to the Analogous PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> system / D. Rai, Y.X. Xia, L.F. Rao, N.J. Hess, A.R. Felmy, D.A. Moore, D.E. McCready // Journal of Solution Chemistry. 2005. № 34. P. 469.
- 364. Rakshit, S.K. Specific heats of ternary oxides in the Li U(VI) O system / S.K. Rakshit, Ram Avtar Jat, Y.P. Naik, S.C. Parida, Singh Ziley, B.K. Sen // Thermochimica Acta. 2009. – № 490. – P. 60.
- 365. Redkin, A.F. Uranium (VI) in Aqueous Solutions at 25°C and a pressure of 1 bar: Insight from experiments and calculations / A.F. Redkin, S.A. Wood // Geochemistry International. – 2007. – V. 45. – P. 1111.
- 366. Rhodes, R. The Making of the Atomic Bomb / R. Rhodes. New York: Simon & Schuster, 1986. – 886 p.
- 367. Rosenzweig, A. Kasolite, Pb(UO<sub>2</sub>)(SiO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O) / A. Rosenzweig, R.R. Ryan // Crystal Structure Communications. –1977. –V. 6. –P. 617.
- 368. Rosenzweig, A. Refinement of the crystal structure of cuprosklodowskite, Cu(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> / A. Rosenzweig, R.R. Ryan // American Mineralogist. - 1975. - V. 60. - P. 448.
- 369. Ross, M. Studies of the torbernite minerals (I): the crystal structure of abernathyte and the structurally related compounds NH<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>)·3H<sub>2</sub>O and K(H<sub>3</sub>O)(UO<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O / M. Ross, H. Evans // American Mineraligist. 1964. № 69. P. 1578.
- 370. Ross, M. Studies of the torbernite minerals (II): the crystal structure of metatorbernite / M. Ross, H.T. Evans, Jr.D.E. Appleman // American Mineraligist. – 1964. – № 49. – P. 1603.
- 371. Rutsch, M. Interaction of uranium(VI) with arsenate(V) in aqueous solution by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) / M. Rutsch, G. Geipel, V. Brendler, G. Bernhard, H. Nitsche // Radiochimica Acta. 1999. V. 86. P. 135.
- 372. Ryan, R.R. Sklodowskite, MgO·2UO<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O / R.R. Ryan, A. Rosenzweig // Crystal Structure Communications. – 1977. – V. 6. – P. 611.
- 373. Saadi, M. Synthesis and Crystal Structure of the Pentahydrated Uranyl Orthovanadate (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, Precursor for the New (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Uranyl-Vanadate / M. Saadi, C. Dion, F. Abraham // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – № 150. – P. 72.
- 374. Schoep, A. Paraschoepite and epiianthinite, two new uranium minerals from Shin-kolobwe (Belgian Congo) / A. Schoep, S. Stradiot // American Mineralogist. 1947. № 32. P. 344.
- 375. Scholder, R. U"ber Lithium und Natrium uranate und u'ber strukturelle Beziehungen zwischen den Verbindungstypen / R. Scholder, H. Glaser // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. – 1964. – № 327. – P. 15.
- 376. Schulte, K. Zur Kenntnis der Uranglimmer / K. Schulte // Neues Jahrb Mineral. Stutgart. – 1965. – № 8. – S. 242.
- 377. Seaborg, G.T. Radioactive element 94 from deuteron son uranium / G.T. Seaborg,
  E.M. McMillan, J.W. Kennedy, A.C. Wahl // The Physical Review. 1946. –
  № 69. P. 366.
- 378. Seaborg, G.T. The Transuranium Elements / G.T. Seaborg // Science 1946. № 2704. P. 379.
- 379. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – № 32. – P. 751.

- 380. Shvareva, T.Y. Thermodynamic characterization of boltwoodite and uranophane : Enthalpy of formation and aqueous solubility /T.Y. Shvareva, L. Mazeina, Dr. Gorman-Lewis // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – V. 75. – P. 5269.
- 381. Shvareva, T.Y. Thermodynamic Properties of Uranyl Minerals: Constraints from Calorimetry and Solubility Measurements / T.Y. Shvareva, J.B. Fein, A. Navrotsky // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – V. 51.– P. 607.
- 382. Siegel, S. The structure of γ-uranyl dihydroxide, UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> / S. Siegel,
  H. Hoekstra, E. Gebert // Acta Crystallographica. 1972. № B28. P. 3469.
- 383. Siegel, S. The structure of hydrogen triuranate / S. Siegel, A. Viste, H. Hoekstra,
  B.Tani // Acta Crystallographica. 1972. № B28. P. 117.
- 384. Smith, D.K. Crystal structure of beta-uranophane / D.K.Smith, F.V. Stohl // Geological Society of American Mineralogist. – 1972. – V. 135. – P. 281.
- 385. Smith, D.K. The crystal structure of uranophane [Ca(H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>](UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O / D.K. Smith, J.W. Gruner, W.N. Lipscomb // American Mineralogist. 1957. V. 42. P. 594.
- 386. Soddy, F. Intra-atomic Charge / F. Soddy // Native. 1913. № 92. P. 400.
- 387. Soderholm, L. Characterising solution and solid-phase amorphous uranyl silicates / L. Soderholm, S. Shanthakumar, D. Gorman-Lewis, M.P. Jensen, K.B. Nagy // Geochimica and Cosmochimica Acta. – 2008. – V. 72. – P. 140.
- 388. Stohl, F.V. The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals / F.V. Stohl, D.K. Smith // American Mineralogist. –1974. –V. 2. – P. 271.
- 389. Stohl, F.V. The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals / F.V.Stohl, D.K.Smith // American Mineralogist – 1981. – V. 66. – P. 610.
- 390. Sutton, J. Hydrolyse de l'ion uranyle et formation d'uranates de sodium / J. Sutton
  // Journal of inorganic nuclear chemistry. 1955. № 1. P. 68.
- 391. Tabuteau, A. Cristallochimie et etude par resonance Mossbauer de 237Nb des phases A<sub>2</sub>(AnO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (A – K, Rb, Tl; An – U, Np) de structure carnotite / A. Tabuteau,

H.X. Yarg, S. Sove, T. Thevenin, Pages M. // Materials Research Bulletin. – 1985. – V. 20. – P. 595.

- 392. Taylor, J.C. The hydrogen atom locations in the α- and β- forms of uranyl hydroxide / J.C. Taylor, H.J. Hurst // Acta Cristallographica. – 1971. – № B27. – P. 2018.
- 393. Taylor, J.C. The structure of the α-form of uranil hydroxide / J.C. Taylor // Acta Crystallographica. – 1971. – № B27. – P. 1088.
- 394. The Database on Nuclear Power Reactors // International Atomic Energy Agency (IAEA) [Electronic resource] Access mode: http://www.iaea.org/PRIS/home.aspx
- 395. Tokunaga, T.K Potential Remediation Approach for Uranium-Contaminated Ground waters Through Potassium Uranyl Vanadate Precipitation / T.K. Tokunaga, Y. Kim, J. Wan // Environmental Science & Technology. – 2009. – V.43. – P. 5467.
- 396. Toussaint, C.J. Concerning uranate formation in alkali nitrate melts / C.J. Toussaint, A. Avogadro // Journal of inorganic nuclear chemistry. 1974. № 36. Р. 781.
- 397. Tridot, G. Recherches sur les conditions de precipitation et de stabilite en milieu aqueux des urinates d ammonium, de' sodium et de potassium / G. Tridot // Theses. – 1950.
- 398. Trypuc, M. Solubility investigations in the NaCl + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O System from 293 K to 323 K / M. Trypuc, U. Kielkowska, M. Chalat // Journal Chemical Enginering Data. 2002. V. 47. P. 765.
- 399. Tso, T.S. Thermodynamics of the actinoid elements. Part 6. The preparation and heats of formation of some sodium uranates(VI) / T.S. Tso, D. Brown, A.I. Judge, J.H. Holloway, J. Fuger // Journal of The Chemical Society-dalton Transactions. 1985. № 9. P. 1853.
- 400. Vesely, V. A study on uranyl phosphates III; Solubility products of uranyl hydrogen phosphate, uranyl orthophosphate and some alkali uranyl phosphates / V. Vesely, V. Pekarek // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1965. № 27. P. 1159.

- 401. Viswanathan, K. Refined crystal structure of beta-uranophane Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> / K. Viswanathan, O. Harneit // American Mineralogist. 1986. V. 71. P. 1489.
- 402. Vochten, R. A new method of synthesis of boltwoodite and formation of sodium boltwoodite, uranophane and sklodowskite from boltwoodite /R. Vochten, N. Blaton, O. Peeters, K. V. Springel, L.V. Haverbeke // Canadian Mineralogist. 1997.
   № 35. P. 735.
- 403. Vochten, R. Synthesis of sodium weeksite and its transformation into weeksite / R. Vochten, N. Blaton, O. Peeters // Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte. 1997. V. 12. P. 569.
- 404. Vochten, R. Synthesis, crystallographic and spectroscopic data, solubility, and electrokinetic properties of metakahlerite and its Mn analogue / R. Vochten, E. Grave, J. Pelsmaekers // American Mineraligist. 1986. № 71. P. 1037.
- 405. Vochten, R. Synthesis, crystallographic data, solubility and electrokinetic properties of copper-, nickel- and cobalt-uranylphosphate / R. Vochten, P. Piret, A. Goeminne // Bulletin de Mineralogie. – 1981. – №. 104. – P. 457.
- 406. Vochten, R. Synthesis, crystallographic data, solubility and electrokinetic properties of meta-zeunerite, meta-kirchheimerite and nickel-uranylarsenate / R. Vochten, A. Goeminne // Physics and Chemistry of Minerals. 1984. № 11. P. 95.
- 407. Vochten, R. Transformation of chernicovite and sodium autunite into lehnerite / R. Vochten // American Mineraligist. 1990. №. 75. P. 221.
- 408. Vochten, R. Transformation of schoepite into uranyl oxide hydrates of the bivalent cations Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> / R. Vochten, L. Van Haverbeke, R. Sobry // Journal of Materials Chemistry. 1991. № 4. P. 637.
- 409. Vochten, R.F. Transformation of chernikovite into meta-uranocircite II, Ba(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and study of its solubility / R.F. Vochten, L.V. Haverbeke, K.V. Springel // Mineral Magazine. 1992. №. 56. P. 367.

- 410. Volkovich, V.A. Vibrational spectra of alkali metal (Li, Na and K) uranates and consequent assignment of uranate ion site symmetry / V.A. Volkovich, T.R. Griffiths, D.J. Fray, M. Fields // Vibrational Spectroscopy. – 1998. – № 17. – P. 83.
- 411. Walker, T.L. Schoepite, a new uranium mineral from Kasolo, Belgian Congo / T.L. Walker // American Mineralogist. 1923. № 8. Р. 67.
- 412. Wall, N.A. Synthesis and characterization of 1 : 1 layered uranyl silicate mineral phases / N.A. Wall, S.B. Clark, J.L. McHale // Chemical Geology. 2010. V. 274. P. 149.
- 413. Wamser, C.A. The Constitution of the Uranates of Sodium / C.A. Wamser, E. Bernsohn, B. Williamson // Journal of the American Chemical Society. 1952. N

  oracle 74. P. 1020.
- 414. Weigel, F. The phosphate and arsenate of hexavalent actinides. Part I. Uranium / F. Weigel, G. Hoffman // Journal of the Less-Common Metals. 1976. № 44. P. 99.
- 415. Weisbach, A. Neue Uranerze von Neustädtel bei Schneeberg / A. Weisbach // Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreiche Sachsen. –1873. – P. 119.
- 416. Weisbach, A. Vorläufige Mittheilung [Über Trögerit und Walpurgin] / A. Weisbach // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. 1871. P. 869.
- 417. Wolf, R. Ein neues oxouranat (VI): K<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>(UO<sub>6</sub>). Mit einer Bemerkung uber Rb<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>(UO<sub>6</sub>) und Cs<sub>2</sub>Li<sub>4</sub>(UO<sub>6</sub>) / R. Wolf, R. Hopper // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. – 1987. – № 11. – P. 34.
- 418. Wolf, R. Neues uber oxouranate: uber α-Li<sub>6</sub>UO<sub>6</sub> Mit einer bemerkung uber β-Li<sub>6</sub>UO<sub>6</sub> / R. Wolf, R. Hopper // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. 1985. № 9. P. 129.
- 419. Yamanaka, T. Structure refinement of GeO<sub>2</sub> polymorphs at high pressures and temperatures by energy-dispersive spectra of powder diffraction. // T.Yamanaka, K.Ogata // Journal of Applied Crystallography. 1991. № 24. P. 111.

## приложения

	$A^{l}_{2}O,$	A <sup>II</sup> O,	P <sub>2</sub> O	5,	U	D <sub>3</sub> ,	H <sub>2</sub>	20,
Соединение	$A^{III}_{2}O_3,$	масс. %	мас	c. %	мас	c. %	мас	c. %
	найд.	выч.	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.
HPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	_	-	16.11	16.18	65.12	65.20	18.51	18.62
LiPUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3.34	3.36	15.88	15.98	64.29	64.42	16.27	16.23
NaPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6.89	7.01	15.96	16.06	64.27	64.71	12.24	12.23
KPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	10.19	10.28	15.39	15.49	62.27	62.43	11.79	11.80
RbPUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	18.43	18.52	13.98	14.07	56.66	56.69	10.72	10.71
CsPUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	25.83	25.95	13.01	13.07	52.62	52.68	8.25	8.30
Mg(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	4.48	4.49	15.71	15.80	63.37	63.67	16.01	16.04
Ca(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	6.12	6.13	15.44	15.53	62.38	62.57	15.72	15.76
Sr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	10.76	10.77	14.68	14.76	59.27	59.48	14.93	14.99
Ba(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	15.42	15.43	14.22	14.29	57.30	57.58	12.63	12.69
Mn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	7.27	7.35	14.65	14.71	59.04	59.27	18.62	18.67
Co(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	7.64	7.73	14.49	14.65	58.81	59.03	18.54	18.59
Ni(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	7.67	7.71	14.50	14.65	58.83	59.05	18.54	18.59
Cu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	8.07	8.17	14.38	14.58	58.62	58.75	18.42	18.50
Zn(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	8.32	8.34	14.42	14.55	58.33	58.64	18.34	18.47
Cd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.50	12.55	13.81	13.88	55.67	55.94	17.56	17.62
Pb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	20.60	20.64	13.05	13.13	52.64	52.90	13.55	13.33
La(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	10.38	10.45	13.56	13.66	54.91	55.07	20.75	20.81
Ce(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	10.44	10.52	13.58	13.65	54.87	55.03	20.67	20.80
Pr(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	10.47	10.56	13.56	13.65	54.83	55.0	20.67	20.78
Nd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	10.67	10.76	13.54	13.62	54.69	54.88	20.69	20.74
Sm(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	11.04	11.11	13.47	13.56	54.50	54.67	20.58	20.66
Eu(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	11.13	11.20	13.48	13.55	54.47	54.61	20.52	20.63
Gd(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	11.41	11.50	13.44	13.51	54.28	54.43	20.51	20.57
Tb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	11.53	11.59	13.42	13.49	54.21	54.37	20.50	20.55
$Dy(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	11.71	11.79	13.39	13.46	54.07	54.25	20.42	20.50
$H_0(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	11.85	11.92	13.38	13.44	54.00	54.16	20.44	20.47
$Er(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	11.99	12.06	13.36	13.42	53.95	54.09	20.32	20.44
$Tm(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	12.06	12.14	13.31	13.41	53.88	54.03	20.36	20.42
Yb(PUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	12.29	12.37	13.27	13.37	53.72	53.89	20.33	20.37
$Lu(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	12.41	12.48	13.28	13.36	57.67	53.82	20.25	20.34
$Y(PUO_6)_3 \cdot 18H_2O$	7.42	7.49	14.01	14.12	56.72	56.89	21.37	21.50

**Таблица 1.** Результаты химического анализа уранофосфатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов состава A<sup>k</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O

## 474

	$A^{l}_{2}O,$	A <sup>ll</sup> O,	As <sub>2</sub> C	<b>)</b> <sub>5</sub> ,	U	D <sub>3</sub> ,	H <sub>2</sub>	0,
Соединение	$A^{III}_{2}O_3,$	масс. %	мас	c. %	мас	c. %	мас	c. %
	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.	найд.	выч.	найд.	ВЫЧ.
HAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-	-	23.75	23.81	59.21	59.26	16.89	16.93
LiAsUO <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	3.01	3.06	23.46	23.55	58.49	58.62	14.65	14.77
NaAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	6.29	6.38	23.58	23.65	58.75	58.86	11.06	11.12
KAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	9.32	9.38	22.81	22.89	56.87	56.97	10.65	10.76
RbAsUO <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O	16.87	17.04	20.85	20.95	52.05	52.15	9.76	9.85
CsAsUO <sub>6</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	23.78	24.00	19.39	19.58	48.62	48.73	7.55	7.67
Mg(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	4.03	4.08	23.22	23.30	57.78	58.00	14.49	14.61
Ca(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	5.58	5.60	22.85	22.94	56.85	57.09	14.29	14.38
Sr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	9.84	9.87	21.83	21.89	54.21	54.50	13.66	13.73
Ba(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	14.13	14.17	21.18	21.25	52.73	52.90	11.58	11.66
Mn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	6.40	6.51	20.83	21.11	52.39	52.53	19.58	19.85
Co(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	6.69	6.85	20.92	21.03	52.25	52.34	19.61	19.78
Ni(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	6.77	6.84	20.94	21.03	52.28	52.35	19.65	19.78
Cu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7.15	7.25	20.82	20.94	52.03	52.12	19.59	19.70
Zn(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	7.31	7.40	20.78	20.90	51.92	52.03	19.59	19.66
Cd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.50	11.56	20.58	20.70	51.32	51.45	16.18	16.22
Pb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	19.00	19.09	19.57	19.66	48.79	48.92	12.29	12.33
La(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	9.76	9.84	20.77	20.84	51.84	51.88	17.36	17.43
Ce(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	9.83	9.92	20.75	20.82	51.76	51.84	17.38	17.41
Pr(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	9.87	9.96	20.71	20.82	51.69	51.82	17.37	17.41
Nd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	10.05	10.14	20.68	20.78	51.68	51.71	17.33	17.37
Sm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	10.38	10.47	20.63	20.70	51.45	51.52	17.28	17.31
Eu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	10.47	10.56	20.58	20.68	51.34	51.47	17.25	17.29
Gd(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	10.76	10.84	20.51	20.62	51.25	51.31	17.18	17.24
Tb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	10.85	10.93	20.49	20.59	51.19	51.26	17.18	17.22
Dy(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	11.03	11.11	20.45	20.55	51.08	51.15	17.12	17.18
Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	11.15	11.25	20.41	20.52	50.94	51.08	17.12	17.16
Er(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	11.27	11.37	20.38	20.49	50.85	51.0	17.08	17.13
Tm(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	11.36	11.45	20.36	20.47	50.81	50.95	17.11	17.12
Yb(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	11.59	11.67	20.34	20.42	50.69	50.83	17.00	17.07
Lu(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	11.68	11.77	20.29	20.40	50.64	50.77	17.01	17.06
Y(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O	6.95	7.04	21.40	21.49	53.34	53.50	17.92	17.97

**Таблица 2.** Результаты химического анализа ураноарсенатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов состава  $A^k(AsUO_6)_k \cdot nH_2O$ 

**Таблица 3.** Рентгенографические характеристики соединений А<sup>I</sup>PUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

d <sub>экс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>ərc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>ərc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>ərc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%
					HPUO	<sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O					
8.547	100	3.053	3	2.362	16	2.045	13	1.657	2	1.557	10
5.372	49	2.921	23	2.238	8	1.985	9	1.641	11	1.546	8
4.874	36	2.710	6	2.199	17	1.884	5	1.609	8	1.534	4
4.250	35	2.667	22	2.171	15	1.843	3	1.588	2		

3.663	78	2.525	13	2.129	16	1.811	7	1.574	5		
3.460	40	2.491	3	2.122	19	1.781	5	1.740	9		
3.215	59	2.455	9	2.074	8	1.765	9	1.707	4		
					LiPUO	6·4H <sub>2</sub> O					
8.979	100	3.786	42	2.553	7	2.161	19	1.821	4	1.612	5
5.454	24	3.446	17	2.442	4	2.125	7	1.770	5	1.578	7
4.861	12	3.220	20	2.270	9	1.901	3	1.705	9		
4.518	12	2.921	12	2.233	3	1.877	3	1.652	1		
4.291	19	2.771	23	2.186	7	1.834	8	1.622	6		
					NaPUO	6·3H₂O					
8.465	100	3.453	15	2.508	9	2.141	18	1.822	5	1.652	1
5.356	27	3.209	19	2.452	6	2.099	14	1.797	5	1.637	1
4.874	13	2.908	9	2.356	6	2.045	14	1.759	8	1.618	13
4.250	45	2.690	3	2.230	3	1.963	13	1.737	3	1.598	4
3.641	80	2.637	35	2.191	7	1.877	3	1.713	6		
					KPUO <sub>6</sub>	·3H <sub>2</sub> O					
8.934	100	4.162	3	2.950	29	2.254	7	2.027	10	1.812	7
5.505	39	3.762	93	2.734	31	2.214	18	1.973	1	1.778	13
4.941	30	3.500	37	2.557	13	2.151	32	1.893	6	1.746	3
4.450	11	3.255	49	2.468	7	2.120	10	1.877	5	1.716	3
4.322	32	3.079	3	2.380	17	2.065	16	1.833	8	1.675	12
					RbPUO	6·3H₂O					
9.071	100	4.564	9	3.278	65	2.560	7	2.196	16	1.905	6
6.559	2	4.353	41	3.100	4	2.485	5	2.151	28	1.848	6
5.906	3	3.834	66	2.969	30	2.395	17	2.099	14	1.829	7
5.539	39	3.746	91	2.784	20	2.270	13	2.071	18	1.786	9
4.983	30	3.520	44	2.710	20	2.222	21	2.010	9	1.759	9
					CsPUO <sub>6</sub>	2.5H <sub>2</sub> O					
8.630	24	4.311	20	3.116	9	2.522	4	2.217	10	2.008	12
5.438	21	3.934	5	2.950	18	2.485	5	2.196	22		
4.914	15	3.708	100	2.738	8	2.429	3	2.141	29		
4.758	3	3.493	22	2.690	18	2.389	11	2.094	14		
4.374	24	3.243	44	2.549	5	2.257	8	2.062	10		

**Таблица 4.** Рентгенографические характеристики соединений A<sup>I</sup>AsUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

d <sub>экс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>əĸc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%
					HAsU	$O_6 \cdot 4H_2O$					
8.630	100	3.541	19	2.698	30	2.254	4	1.926	2	1.752	4
5.488	28	3.284	24	2.571	8	2.191	18	1.866	3	1.657	21
4.997	8	3.126	1	2.522	15	2.151	12	1.841	3	1.637	3
4.353	31	2.983	10	2.417	8	2.092	10	1.802	6	1.608	3
3.715	50	2.755	5	2.287	3	2.010	24	1.784	6	1.573	15
					LiAsUO	$_{6} \cdot 4H_{2}O$					
8.979	100	4.332	23	3.273	50	2.589	21	2.227	9	1.914	10
5.505	36	3.801	64	2.969	25	2.485	16	2.186	22		
4.928	24	3.708	9	2.780	23	2.401	23	2.080	17		
4.506	11	3.506	31	2.687	2	2.279	15	2.006	4		

					NaAsUC	$O_6 \cdot 3H_2O$					
8.465	100	3.541	3	2.557	4	2.151	29	1.841	3	1.631	19
5.421	11	3.273	8	2.488	9	2.132	7	1.828	2	1.593	1
4.969	7	2.978	3	2.411	4	2.060	7	1.740	1	1.556	6
4.270	60	2.734	2	2.281	1	1.979	21	1.725	6		
3.670	50	2.659	25	2.243	1	1.922	1	1.677	2		
		-			KAsUO	6·3H₂O		-			
8.672	100	3.541	10	2.726	31	2.249	3	1.927	2	1.779	6
5.505	17	3.290	17	2.578	5	2.219	26	1.884	3	1.748	2
4.983	3	3.121	1	2.512	2	2.117	8	1.824	3		
4.407	41	2.988	6	2.417	4	2.094	4	1.804	3		
3.746	60	2.767	4	2.287	2	2.032	24	1.794	3		
				1	NH <sub>4</sub> AsU	$O_6 \cdot 3H_2O$					
8.845	100	4.529	22	3.339	7	2.597	7	2.161	8		
5.609	8	3.829	25	3.018	6	2.529	4	2.070	13		
5.039	6	3.577	5	2.788	18	2.269	17	1.824	4		
		-			RbAsUC	$O_6 \cdot 3H_2O$		-			
8.889	100	3.842	11	2.793	5	2.276	6	1.949	1	1.711	3
5.926	4	3.770	50	2.726	18	2.206	27	1.881	2	1.668	19
5.609	14	3.597	11	2.603	4	2.173	13	1.859	3	1.652	2
5.111	4	3.534	5	2.549	12	2.110	12	1.819	5	1.623	4
4.552	4	3.339	20	2.445	6	2.076	2	1.799	5	1.609	3
4.428	46	3.028	9	2.315	2	2.025	18	1.765	3	1.585	13
		-		(	CsAsUO	5·2.5H₂O		-			
9.165	100	3.648	26	2.557	1	2.132	3	1.864	1	1.654	1
6.109	26	3.370	9	2.465	3	2.080	13	1.834	2	1.627	4
5.680	6	3.238	1	2.338	1	2.029	2	1.826	3	1.616	6
5.140	2	3.048	7	2.281	46	1.957	1	1.776	1	1.519	5
4.575	80	2.805	13	2.217	10	1.929	1	1.719	20	1.486	7
3.867	42	2.614	10	2.176	12	1.890	2	1.675	1	1.456	6

**Таблица 5.** Рентгенографические характеристики соединений А<sup>II</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%										
				Ν	Ag(PUO <sub>6</sub>	5)2·8H2O					
8.464	100	4.809	8	3.243	12	2.452	4	1.917	4		
6.611	4	4.213	32	2.983	16	2.204	4	1.871	3		
5.213	8	3.527	18	2.823	12	2.127	4				
				(	Ca(PUO <sub>6</sub>	$)_2 \cdot 8H_2O$					
8.620	10	3.640	90	2.620	30	2.221	50	1.85	20	1.72	20
5.450	70	3.510	100	2.43	40	2.15	30	1.83	20	1.66	10
4.990	30	3.250	30	2.33	40	2.10	30	1.80	30	1.60	30
4.310	60	2.940	60	2.25	10	2.04	50	1.76	50	1.57	40
					Sr(PUO <sub>6</sub>	$)_2 \cdot 8H_2O$					
9.31	100	3.96	8	2.885	3	2.396	2	2.187	4	2.187	4
6.53	4	3.809	6	2.793	6	2.363	3	2.174	4	2.174	4
5.47	4	3.48	5	2.491	4	2.335	18	1.987	5	1.987	5
4.67	80	3.296	3	2.46	3	2.241	4	1.931	8	1.931	8

	$Ba(PUO_6)_2 \cdot 7H_2O$										
8.76	100	4.396	85	3.401	3	2.702	15	2.199	60	1.76	29
6.45	3	4.281	9	3.232	6	2.535	3	2.193	6	1.657	9
5.44	6	3.715	27	3.137	4	2.517	3	2.099	12	1.467	12
4.901	3	3.466	5	2.931	8	2.365	3	2.006	6	1.435	3
I				М	n(PUO <sub>6</sub> )	2.10H2O					
10.16	100	3.900	5	3.008	5	2.151	35	1.857	18	1.604	39
7.138	5	3.762	2	2.978	4	2.085	2	1.833	2		
5.096	80	3.513	27	2.818	3	2.036	68	1.791	5		
4.861	5	3.395	10	2.683	26	2.006	20	1.757	5		
4.220	5	3.038	5	2.546	16	1.882	10	1.687	12		
	_		_	C	$o(PUO_6)$	2·10H2O	-				
10.05	100	3.290	8	2.641	31	2.151	6	1.734	6	1.499	6
4.983	80	3.079	3	2.495	9	2.113	27	1.698	2	1.478	3
4.822	24	2.969	1	2.468	6	1.998	26	1.661	8	1.425	5
4.407	9	2.853	4	2.398	3	1.848	11	1.603	5	1.399	4
3.802	3	2.818	4	2.225	8	1.804	5	1.575	19	1.367	5
3.473	70	2.763	1	2.191	5	1.752	2	1.554	5		-
I				N	i(PUO <sub>6</sub> )	2.10H2O					
9.831	100	4.770	30	3.074	4	2.465	13	1.794	4	1.604	39
6.542	4	4.407	17	2.818	5	2.292	16	1.648	7		
4.928	80	3.460	50	2.611	12	2.183	24	1.626	3		
I				Cı	u(PUO <sub>6</sub> )	2·10H2O					
10.230	36	4.470	27	3.088	18	2.720	22	2.218	56	1.337	11
6.610	24	3.580	100	3.007	5	2.508	21	2.166	33	1.823	15
5.180	13	3.506	80	2.807	23	2.481	13	2.075	11	1.866	15
4.850	78	3.324	57	2.867	26	2.417	27	2.040	40		
				Zı	$n(PUO_6)$	2·10H2O		1			
9.992	100	2.836	14	1.888	3	1.556	10	3.084	15	1.797	9
6.559	12	2.637	20	1.859	5	1.547	9	2.293	2	1.734	12
5.680	2	2.455	16	1.848	7	4.418	44	2.259	3	1.684	3
4.969	68	2.395	6	1.626	5	4.058	2	2.189	24	1.660	8
4.809	56	1.994	13	1.599	6	3.466	80	2.154	17	1.645	6
2.959	5	1.899	2	1.572	7	3.284	35	2.103	27	1.519	3
				С	$d(PUO_6)$	2·10H2O		•		•	
10.22	100	3.089	4	2.371	2	1.892	8	1.645	3	1.351	17
6.559	10	2.871	14	2.268	15	1.841	8	1.614	31	1.326	2
5.096	90	2.814	6	2.227	6	1.819	6	1.566	4	1.254	3
4.861	45	2.694	44	2.196	11	1.801	6	1.535	8	1.242	6
4.428	22	2.560	3	2.163	41	1.765	10	1.499	5	1.220	4
				Р	b(PUO <sub>6</sub> )	$_2 \cdot 8H_2O$					
8.346	100	3.541	33	2.641	2	2.324	7	2.062	10	1.787	4
5.215	10	3.408	26	2.571	7	2.196	3	2.008	14	1.737	7
4.783	6	3.159	16	2.456	4	2.171	8	1.922	3	1.691	2
4.152	20	2.871	13	2.417	6	2.094	12	1.864	3		

d <sub>we</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>wc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>wc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>ac</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>wc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%
	0)	0.10.	0)	1	Mg(AsU	$D_{6}_{2} \cdot 8H_{2}$	0	0.0.	0)	0.44	0,
8.520	100	3.570	90	2.530	50	1.718	10	1.561	40	1.264	5.4
5.050	4	3.440	10	2.270	40	1.692	10	1.417	10		
4.290	50	3.190	5	2.140	60	1.609	40	1.370	40		
3.890	5	3.020	40	1.791	50	1.585	5	1.286	5		
					Ca(AsUC	$(0,0)_2 \cdot 8H_2(0,0)$	)				
8.850	100	3.740	50	2.310	10	2.230	30	2.000	10	1.755	10
5.570	60	3.530	30	2.630	10	2.200	20	1.345	10	1.704	10
5.100	70	3.340	30	2.550	50	2.160	20	1.345	5	1.642	30
4.400	20	3.020	40	2.440	40	2.100	20	1.304	50	1.603	30
				L	Sr(AsUO	6)2·8H2O	)				
9.790	100	4.020	50	2.370	40	2.350	40	1.950	40	1.670	10
6.810	50	3.570	100	2.660	30	2.230	60	1.790	40	1.630	20
5.700	50	3.340	90	2.530	40	2.100	20	1.750	20	1.600	50
4.830	80	3.030	30	2.440	50	2.020	30	1.700	10	1.570	20
				I	Ba(AsUO	$_{6})_{2}\cdot 7H_{2}C$	)				
8.763	100	4.396	21	3.314	21	2.714	14	2.161	6	1.760	6
5.561	12	3.746	33	3.008	5	2.529	15	2.102	8	1.663	12
5.042	5	3.576	18	2.771	3	2.199	12	2.017	11	1.579	8
				Μ	In(AsUO	<sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub>	0				
11.05	100	4.095	8	3.043	9	2.225	70	1.828	7	1.591	20
6.394	9	3.789	9	3.726	8	2.087	8	1.740	15	1.535	9
5.574	80	3.708	40	2.690	8	2.038	11	1.710	8	1.516	7
4.671	5	3.513	13	2.429	3	1.893	5	1.634	5		
4.599	8	3.105	14	2.276	10	1.855	26	1.614	6		
				С	o(AsUO	5)2·12H2	C				
10.81	100	3.663	19	2.780	3	2.270	6	1.912	1	1.646	3
7.025	2	3.513	37	2.691	12	2.225	9	1.870	8	1.614	4
6.348	3	3.466	28	2.536	2	2.196	42	1.831	7	1.596	6
5.455	80	3.209	15	2.488	8	2.137	4	1.781	3	1.573	6
4.955	8	3.187	13	2.468	7	2.122	3	1.759	8	1.535	2
4.647	17	3.069	22	2.442	13	2.054	3	1.738	5	1.522	2
4.529	8	2.979	4	2.408	7	2.012	13	1.720	14	1.499	8
4.040	21	2.871	2	2.309	3	1.929	2	1.661	2	1.489	6
	1	1	-	N	li(AsUO <sub>6</sub>	$()_2 \cdot 12 H_2 ()$	)	I	1	1	
10.92	100	4.049	20	3.069	28	2.194	60	1.831	16	1.568	13
6.62	18	3.655	40	2.693	16	2.012	20	1.718	20	1.533	4
5.471	80	3.464	33	2.438	14	1.868	10	1.610	6	1.498	10
4.671	13	3.200	7	2.409	9	1.848	8	1.595	9		
40.55	4.9.5			C	u(AsUO <sub>6</sub>	$(5)_2 \cdot 12H_2$	)   .	4 - 4 -		4 = 0 =	
10.40	100	3.466	9	2.603	7	2.154	4	1.766	8	1.585	9
6.784	31	3.389	46	2.539	35	2.081	50	1.734	6	1.563	35
5.200	90	3.170	19	2.462	34	1.979	4	1.710	12	1.508	5
5.068	48	3.063	4	2.374	7	1.926	48	1.691	11	1.488	4
4.997	50	2.954	37	2.315	18	1.899	8	1.664	7	1.429	14

**Таблица 6.** Рентгенографические характеристики соединений  $A^{II}(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O$ 

4.552	14	2.912	27	2.268	30	1.875	11	1.653	10	1.405	14
3.693	3	2.867	16	2.201	27	1.864	7	1.642	21	1.391	5
3.597	80	2.747	22	2.178	22	1.794	38	1.604	29	1.379	16
		-		Z	Zn(PUO <sub>6</sub> )	) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O					
10.92	100	2.663	4	1.838	50	1.441	2	2.885	2	1.895	3
6.046	7	2.543	2	1.783	2	1.419	7	2.784	3	1.663	2
5.488	90	2.495	7	1.759	7	1.405	4	2.751	4	1.649	3
4.671	10	2.442	16	1.738	7	1.392	6	2.201	80	1.618	7
4.552	4	2.411	9	1.723	25	1.379	8	2.149	4	1.600	12
4.058	17	2.315	3	1.691	1	3.473	27	2.132	4	1.575	50
3.663	70	2.270	8	1.501	12	3.209	10	2.058	2	1.540	3
3.513	26	1.875	12	1.491	7	3.079	27	2.019	21	1.525	2
2.702	16	1.855	10	1.459	1	2.993	4	1.935	2	1.360	2
				(	Cd(PUO <sub>6</sub> )	) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1				
10.22	100	3.089	4	2.371	2	1.892	8	1.645	3	1.351	17
6.559	10	2.871	14	2.268	15	1.841	8	1.614	31	1.326	2
5.096	90	2.814	6	2.227	6	1.819	6	1.566	4	1.254	3
4.861	45	2.694	44	2.196	11	1.801	6	1.535	8	1.242	6
4.428	22	2.560	3	2.163	41	1.765	10	1.499	5	1.220	4
				P	b(AsUO	$_{6})_{2} \cdot 8H_{2}O$					
9.118	100	4.622	90	3.094	8	2.327	16	2.171	2	1.746	4
6.916	2	4.353	10	2.607	2	2.246	2	2.108	16	1.485	4
6.067	2	3.466	12	2.404	2	2.217	2	2.864	32		

Таблица 7. Рентгенографические характеристики соединений А<sup>III</sup>(PUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O

d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>экс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%
				]	La(PUO <sub>6</sub>	$)_3 \cdot 18 H_2 C$	)				
11.08	100	4.513	25	3.276	19	2.584	12	2.165	14	1.730	11
5.913	5	4.351	27	3.007	20	2.469	8	2.120	7	1.625	4
5.566	74	3.492	2	2.957	8	2.410	3	2.077	6	1.590	4
4.938	8	3.331	19	2.723	10	2.226	10	1.971	3	1.557	5
				(	Ce(PUO <sub>6</sub> )	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> C	)				
11.11	100	4.482	9	3.238	2	2.552	3	2.196	21	1.817	3
5.867	7	4.307	17	2.987	1	2.454	5	2.152	6	1.714	4
5.492	89	3.471	5	2.934	6	2.395	9	2.056	2		
4.909	12	3.310	8	2.702	7	2.241	14	1.956	6		
				I	$Pr(PUO_6)$	3·18H <sub>2</sub> O					
11.08	100	4.472	6	3.241	9	2.557	6	2.201	1	1.812	1
5.857	6	4.307	8	2.979	11	2.447	4	2.146	9		
5.504	91	3.461	31	2.929	7	2.388	9	2.056	4		
4.893	12	3.301	25	2.697	3	2.235	2	1.953	6		
				N	Id(PUO <sub>6</sub>	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> C	)	-			
11.11	100	4.478	60	3.239	44	2.554	2	2.197	5	1.815	1
5.864	15	4.307	62	2.984	11	2.451	4	2.150	7		
5.495	57	3.466	47	2.932	13	2.393	3	2.056	2		
4.903	9	3.306	46	2.700	5	2.238	6	1.954	8		
				S	$m(PUO_6)$	$)_3 \cdot 18H_2C$	)				
10.99	100	4.463	4	3.215	14	2.534	4	2.179	10	1.810	3

5.841	7	4.279	4	2.976	1	2.446	7	2.145	1	1.705	4
5.446	49	3.460	2	2.920	2	2.386	23	2.044	6		
4.891	15	3.297	2	2.690	3	2.231	8	1.946	1		
				E	u(PUO <sub>6</sub>	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O				·	
10.96	100	4.305	9	3.236	6	2.550	2	2.266	2	2.056	1
5.483	17	3.655	2	2.990	2	2.457	3	2.193	1	1.957	1
4.914	3	3.474	5	2.934	2	2.397	2	2.154	2	1.828	1
4.484	9	3.312	6	2.703	2	2.367	2	2.091	1	1.714	1
				C	d(PUO <sub>6</sub>	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O					
11.23	100	4.467	31	3.298	12	2.695	27	2.234	6	1.951	1
5.854	3	4.303	26	3.238	7	2.554	19	2.199	8	1.810	3
5.498	56	3.710	15	2.977	2	2.444	3	2.144	9	1.711	7
4.889	4	3.457	9	2.926	16	2.386	21	2.054	5		
				Т	b(PUO <sub>6</sub>	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O		•			
11.20	100	4.465	23	3.296	16	2.554	2	2.054	7	1.727	9
5.851	9	4.302	45	3.238	5	2.396	8	1.928	4		
5.498	86	3.710	19	2.975	9	2.318	9	1.907	5		
4.886	29	3.455	14	2.693	7	2.203	13	1.832	3		
				Ľ	y(PUO <sub>6</sub>	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O					
10.90	100	4.463	59	3.211	19	2.447	13	2.146	24	1.819	1
5.841	60	4.277	50	2.977	20	2.387	15	2.043	10		
5.440	29	3.461	48	2.690	14	2.232	9	1.946	8		
4.893	69	3.298	39	2.531	9	2.193	22	1.890	5		
				Н	Io(PUO <sub>6</sub>	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O					
11.05	100	5.472	56	4.886	9	3.697	17	3.296	6	2.848	19
5.844	7	5.018	14	4.463	5	3.455	29	2.922	7	2.443	5
				E	Er(PUO <sub>6</sub> )	3·18H <sub>2</sub> O		•			
10.90	100	4.893	31	3.461	11	2.834	4	2.387	6		
5.838	5	4.463	13	3.298	15	2.530	9	2.193	1		
5.437	75	3.682	34	2.919	5	2.447	2				
				Т	m(PUO <sub>6</sub>	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	)			·	
11.11	100	4.937	29	3.325	8	2.468	5	2.164	9	1.774	5
5.887	6	4.501	24	2.944	19	2.408	3	2.059	7	1.745	2
5.480	44	3.713	21	2.857	2	2.250	1	1.920	16	1.723	2
5.047	16	3.490	6	2.551	17	2.211	1	1.871	18		
				Y	b(PUO <sub>6</sub>	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O					
11.11	100	5.042	19	3.708	9	2.940	3	2.465	4	2.208	2
5.881	9	4.930	25	3.486	2	2.854	7	2.405	1	2.057	1
5.475	81	4.495	7	3.321	4	2.548	15	2.247	2		
				Ι	u(PUO <sub>6</sub> )	) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O					
11.05	100	5.446	27	4.903	8	3.688	4	3.303	2	2.196	1
5.848	9	5.013	4	4.471	6	3.465	1	3.069	3	2.046	1
				Ĭ	$\overline{Y(PUO_6)}$	$_3 \cdot 18 H_2 O$					
10.74	100	4.473	7	3.182	8	2.504	3	2.356	4	2.035	1
5.840	5	4.250	15	2.988	11	2.460	2	2.236	3	1.946	1
5.369	13	3.478	8	4.920	2	2.444	6	2.155	2	1.827	2
4.920	7	3.309	8	2.692	4	2.398	3	2.129	2	1.701	2

daa Å	I/Io %	dar Å	I/Io %	d <sub>are</sub> Å	I/Io %	d <sub>ar</sub> Å	I/Io %	d <sub>ar</sub> Å	I/Io %	d <sub>ar</sub> Å	I/Io %
CORC. 1 I	1, 10, 70	CORC. 11	1/10,70	 	La(AsUO	6)3·16H	20	GRU. II	1/ 10, / 0	WARC. I I	1/ 10, / 0
10.22	100	3.506	35	2.622	4	2.036	21	1.647	4	1.356	1
5.111	83	3.420	36	2.549	6	1.987	2	1.626	5	1.314	3
4.848	2	2.964	3	2.206	14	1.941	9	1.591	5		
4.745	2	2.771	5	2.171	6	1.912	10	1.575	4		
3.670	40	2.722	4	2.139	4	1.864	9	1.453	1		
3.583	65	2.675	3	2.108	6	1.841	8	1.428	2		
				С	e(AsUO <sub>6</sub>	$(5)_3 \cdot 16H_2$	)			1	
9.97	100	3.548	6	3.153	3	2.622	1	2.243	1	2.071	1
4.983	48	3.440	4	2.823	3	2.501	2	2.206	1	2.002	5
4.191	3	3.339	1	2.683	1	2.321	3	2.132	5	1.845	4
			•	Р	r(AsUO <sub>6</sub>	$)_3 \cdot 16 H_2 ($	)	•		•	•
9.91	100	3.440	6	2.675	2	2.243	2	2.110	3	1.882	3
4.955	56	3.357	6	2.625	2	2.214	2	2.076	2	1.841	3
3.590	6	2.921	1	2.592	1	2.171	4	2.008	11	1.817	3
3.527	11	2.722	2	2.508	4	2.141	3	1.914	3	1.768	1
			•	N	d(AsUO <sub>6</sub>	5)3·16H2	C	•		•	•
9.97	76	3.440	26	2.921	10	2.209	9	1.907	7	1.675	8
6.559	8	3.351	29	2.858	6	2.171	11	1.884	10	1.585	8
4.983	100	3.278	19	2.501	18	2.137	7	1.841	6		
3.590	27	3.243	12	2.392	6	2.103	6	1.812	6		
3.506	61	2.978	7	2.238	7	2.002	23	1.768	8		
				Sı	n(AsUO	6)3·16H2	0				
10.43	100	3.635	5	3.051	4	2.237	15	1.965	9	1.279	2
5.215	41	3.535	7	2.787	1	2.217	6	1.859	1		
4.487	15	3.364	4	2.682	1	2.125	21	1.435	5		
				E	u(AsUO <sub>6</sub>	5)3·16H2	)				
10.31	80	2.940	2	2.315	4	2.002	1	1.811	1	1.558	2
5.155	100	2.867	1	2.249	1	1.937	8	1.787	1	1.501	3
4.484	2	2.755	7	2.212	6	1.899	1	1.746	3	1.439	2
3.604	16	2.614	1	2.166	3	1.881	2	1.713	1	1.384	2
				G	d(AsUO	<sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub>	С				
10.41	100	3.599	7	2.881	2	2.332	2	2.106	2	1.774	1
5.206	59	3.360	6	2.763	5	2.261	5	1.942	6	1.746	3
4.982	4	3.152	4	2.538	7	2.214	2	1.916	1	1.680	5
4.528	5	2.944	5	2.453	3	2.192	13	1.818	2		
				Т	b(AsUO <sub>6</sub>	5)3·16H <sub>2</sub> (	C				
10.19	100	4.484	3	3.132	2	2.747	6	2.315	4	2.085	2
5.096	75	3.534	15	2.931	4	2.515	5	2.249	4	1.929	1
4.955	13	3.351	11	2.885	4	2.442	5	2.201	3		
				D	y(AsUO <sub>6</sub>	$_{5})_{3} \cdot 16H_{2}$	C				
10.25	100	3.440	1	2.931	1	2.522	4	2.201	3	1.918	6
5.126	59	3.351	6	2.885	2	2.449	3	2.176	6	1.855	1
4.928	12	3.132	1	2.849	1	2.298	2	2.076	4	1.642	2
3.562	16	3.079	2	2.738	7	2.254	2	1.985	1		

**Таблица 8.** Рентгенографические характеристики соединений  $A^{III}(AsUO_6)_3 \cdot 16H_2O$ 

	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $												
10.31	100	4.928	49	3.562	48	3.069	4	2.522	12	2.196	7		
5.906	8	4.484	9	3.363	25	2.840	6	2.442	9	2.108	9		
5.155	68	4.230	5	3.132	4	2.738	22	2.292	9	2.076	6		
				E	r(AsUO <sub>6</sub>	$(3)_3 \cdot 16H_2C$	)	·					
9.92	100	4.230	8	3.493	51	3.132	22	2.738	13	2.249	17		
4.955	65	3.867	8	3.427	24	3.018	5	2.515	23				
4.529	12	3.738	7	3.376	32	2.931	9	2.468	24				
4.396	10	3.562	56	3.220	8	2.885	15	2.411	17				
				Tr	n(AsUO	$_{6})_{3} \cdot 16 H_{2}$	)						
10.25	100	4.575	1	3.351	5	2.522	3	2.249	2	2.071	5		
5.126	64	4.484	2	2.858	3	2.442	3	2.186	2	1.977	1		
4.928	14	3.562	10	2.730	5	2.298	4	2.089	3	1.914	2		
				Y	b(AsUO	<sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> (	)						
10.96	100	3.548	12	2.871	7	2.391	5	2.202	1	2.006	4		
5.474	99	3.385	6	2.518	3	2.311	3	2.099	3				
3.726	3	2.977	6	2.449	7	2.256	2	2.029	3				
				L	u(AsUO	<sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> C	)						
10.94	100	3.546	16	2.994	12	2.509	6	2.318	9	2.213	5		
5.468	56	3.390	12	2.940	16	2.480	8	2.273	45	2.203	7		
3.726	5	3.220	11	2.874	3	2.409	6	2.251	11				
				Y	(AsUO <sub>6</sub>	) <sub>3</sub> ·16H <sub>2</sub> O		-		_			
11.05	100	3.015	3	2.271	5	1.746	14	1.381	8	1.263	4		
5.525	83	2.903	5	2.216	70	1.727	9	1.365	11	1.248	3		
3.756	2	2.554	68	2.045	22	1.582	9	1.358	4	1.212	10		
3.699	34	2.452	13	2.017	17	1.517	5	1.324	4	1.204	4		

**Таблица 9.** Результаты химического анализа уранованадатов щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов

	$A^{l}_{2}O,$	A <sup>ll</sup> O,	V <sub>2</sub> C	<b>)</b> <sub>5</sub> ,	U	D <sub>3</sub> ,	H <sub>2</sub>	0,
Соединение	$A^{III}_{2}O_3,$	масс. %	мас	c. %	мас	c. %	мас	c. %
	найд.	ВЫЧ.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
LiVUO <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3.42	3.49	21.19	21.25	66.72	66.84	8.38	8.42
NaVUO <sub>6</sub>	7.49	7.60	22.19	22.29	69.02	70.11	-	-
KVUO <sub>6</sub>	11.01	11.11	21.28	21.44	67.37	67.45	-	-
RbVUO <sub>6</sub>	19.78	19.87	19.21	19.33	60.66	60.80	-	-
CsVUO <sub>6</sub>	27.11	27.21	17.41	17.56	55.10	55.23	-	-
Mg(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4.47	4.56	20.48	20.57	64.59	64.69	10.10	10.18
Ca(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	6.18	6.23	20.13	20.21	63.47	63.56	9.85	10.01
Sr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10.81	10.93	19.12	19.19	60.24	60.37	9.39	9.51
Ba(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	15.27	15.38	18.17	18.24	60.25	57.36	8.91	9.03
Mn(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	7.80	7.91	20.16	20.28	63.66	63.78	7.91	8.03
Co(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	8.21	8.32	20.06	20.19	63.38	63.50	7.85	8.00
Ni(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	8.21	8.29	20.03	20.19	63.33	63.51	7.84	8.00
Cu(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	8.67	8.78	20.00	20.09	63.07	63.17	7.81	7.96
Zn(VUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	8.84	8.97	19.94	20.04	63.03	63.04	7.79	7.94
La(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.94	11.05	18.34	18.51	58.09	58.22	12.03	12.22

Ce(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	10.00	11.13	18.33	18.49	58.02	58.17	12.09	12.21
Pr(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.04	11.17	18.38	18.48	58.01	58.14	12.07	12.21
Nd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.19	11.37	18.33	18.44	57.90	58.01	12.02	12.17
Sm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.62	11.74	18.25	18.37	57.61	57.77	11.98	12.13
Eu(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.72	11.83	18.24	18.35	57.57	57.71	11.97	12.12
Gd(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.01	12.15	18.15	18.28	57.37	57.50	11.95	12.07
Tb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.11	12.24	18.18	18.26	57.33	57.44	11.94	12.06
Dy(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.33	12.45	18.09	18.22	57.17	57.30	11.89	12.02
Ho(AsUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.48	12.60	18.03	18.19	57.12	57.21	11.87	12.01
Er(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.58	12.73	18.02	18.16	56.98	57.12	11.89	11.99
Tm(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.71	12.83	18.01	18.14	56.91	57.06	11.87	11.98
Yb(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.92	13.07	17.96	18.09	56.78	56.90	11.89	11.95
Lu(VUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·1H <sub>2</sub> O	13.07	13.18	17.93	18.07	56.71	56.83	11.78	11.93
$Y(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$	7.79	7.93	19.03	19.16	60.15	60.26	12.51	12.65

**Таблица 10.** Рентгенографические характеристики соединений А<sup>I</sup>VUO<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O

d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%						
					LiVUC	$O_6 \cdot 2H_2O$					
8.117	100	4.364	71	3.867	59	2.969	5	2.625	20	2.183	12
6.535	42	4.040	100	3.220	9	2.702	19	2.571	12	2.029	10
					NaV	UO <sub>6</sub>					
5.946	100	4.157	10	3.156	9	2.617	4	2.415	5		
5.134	5	3.411	15	2.964	95	2.586	7				
					KVU	JO <sub>6</sub>					
6.421	100	3.509	37	3.137	33	2.594	12	2.449	7	1.671	13
5.082	10	3.288	10	3.110	38	2.542	25	2.132	13		
4.201	18	3.198	63	2.698	17	2.471	8	2.023	13		
					RbV	UO <sub>6</sub>					
6.661	100	4.081	15	3.122	94	2.621	24	2.100	9	1.936	21
5.042	21	3.549	88	2.771	9	2.446	15	2.030	18	1.857	9
4.281	21	3.330	50	2.722	6	2.210	12	1.993	26	1.816	9
4.192	18	3.223	26	2.694	15	2.149	24	1.962	35		
					CsV	UO <sub>6</sub>					
7.001	75	3.509	100	3.121	10	2.614	8	2.002	11	1.754	41
5.042	3	3.562	32	2.876	6	2.455	6	2.080	15		
4.381	9	3.345	20	2.755	5	2.338	30	2.042	14		
4.152	9	3.238	14	2.702	7	2.225	4	1.926	5		
3.619	33	3.164	19	2.702	10	2.156	10	1.819	5		
					TIV	UO <sub>6</sub>					
6.559	100	3.534	88	2.525	10	2.209	12	1.971	7	1.768	12
5.039	21	3.058	43	2.478	9	2.151	24	1.939	21	1.749	23
4.322	10	2.959	89	2.449	15	2.127	18	1.877	9	1.694	12
4.058	15	2.698	15	2.398	22	2.096	15	1.850	9	1.674	16
3.875	15	2.603	12	2.365	8	2.032	12	1.787	8	1.610	9

			-							-	
d <sub>экс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>экс.</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>ərc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>əxc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%
					Mg(VUC	$(0_6)_2 \cdot 5H_2(0_6)_2 \cdot 5H_2$	)				
7.796	100	3.892	7	2.993	6	2.481	3	1.996	2	1.674	3
6.607	34	3.648	4	2.755	2	2.201	3	1.943	16	1.616	2
5.096	5	3.226	6	2.690	2	2.151	3	1.755	2	1.556	2
4.191	14	3.143	18	2.592	22	2.029	2	1.728	2		
					Ca(VUC	$(5)_{6})_{2} \cdot 5H_{2}C$	)				
8.465	100	4.210	78	3.058	4	2.637	13	2.103	17	1.875	16
5.867	13	3.762	9	2.998	4	2.536	9	2.045	22	1.684	6
5.246	16	3.243	81	2.969	4	2.478	8	2.006	11	1.642	6
4.822	9	3.159	6	2.679	11	2.419	19	1.929	14		
					Sr(VUO	s)2.5H2O					
8.817	100	3.769	39	2.823	4	2.557	18	2.032	18		
5.126	29	3.278	39	2.730	18	2.508	21	2.010	14		
4.250	54	3.198	61	2.706	18	2.281	11	1.967	21		
4.058	89	2.969	93	2.592	15	2.186	13	1.953	32		
					Ba(VUO	6)2·5H2O					
8.425	100	4.191	99	3.215	17	2.600	12	2.347	5	2.099	21
5.215	23	3.810	18	3.063	13	2.582	12	2.246	5	1.963	12
4.407	15	3.527	8	2.998	64	2.465	5	2.206	5	1.773	8
4.260	75	3.290	33	2.805	12	2,442	5	2.129	25	1.734	8
				1]	un(VUO	)2·4H2O	)				
7.762	100	3.875	54	2.667	8	2.053	10	1.816	10	1.542	6
6.511	11	3.648	27	2.585	5	2.023	16	1.755	6	1.499	5
5.308	12	3.333	11	2.491	31	1.985	8	1.723	8	1.470	4
4.997	9	3.249	62	2.403	4	1.963	4	1.680	4	1.447	7
4.374	16	3.132	10	2.191	12	1.939	7	1.663	15	1.410	8
4.291	7	3.089	3	2.173	10	1.926	7	1.642	3	1.400	6
4.133	35	3.003	71	2.144	3	1.895	11	1.625	3		
4.049	8	2.827	19	2.092	12	1.869	7	1.608	6		
	1	•	1		Co(VUO	6)2·4H2O		1	1	1	
7.628	100	4.013	8	2.993	70	2.087	11	1.886	14	1.646	21
6.511	15	3.818	79	2.801	32	2.053	12	1.862	9	1.537	9
5.293	13	3.626	32	2.659	12	2.004	23	1.833	7	1.434	13
4.955	12	3.296	20	2.546	13	1.983	12	1.809	17	1.400	10
4.332	17	3.249	60	2.478	39	1.955	6	1.797	10		
4.114	33	3.100	16	2.166	20	1.910	13	1.734	11		
			1		Ni(VUO	6)2·4H2O				1	
7.563	100	3.770	52	2.656	12	2.146	12	1.879	24	1.714	17
6.487	40	3.611	34	2.515	11	2.083	19	1.859	12	1.677	9
5.293	17	3.243	90	2.462	39	2.051	20	1.802	21	1.631	23
4.928	15	3.072	11	2.345	7	1.987	32	1.781	9	1.590	14
4.332	14	2.983	92	2.272	4	1.951	9	1.777	8	1.490	9
4.114	54	2.780	22	2.166	17	1.918	11	1.765	6	1.422	11
				(	Cu(VUO	$_{6})_{2} \cdot 4H_{2}O$					
7.865	100	3.875	23	2.974	29	2.377	5	1.973	21	1.697	4

**Таблица 11.** Рентгенографические характеристики соединений  $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ 

6.511	28	3.655	17	2.898	13	2.217	15	1.921	7	1.656	9
6.237	12	3.560	4	2.853	23	2.176	20	1.855	5	1.474	9
5.215	10	3.460	7	2.711	6	2.116	5	1.796	4	1.441	7
4.343	46	3.243	30	2.633	22	2.080	8	1.777	19	1.424	7
4.123	21	3.121	8	2.553	8	2.060	15	1.744	7		
3.934	71	3.043	10	2.462	11	2.006	8	1.715	8		
				Z	Zn(VUO	$_{6})_{2} \cdot 4H_{2}O$					
7.661	100	4.114	40	3.290	34	2.988	85	2.547	9	2.169	24
6.487	12	3.826	76	3.249	83	2.801	27	2.511	6	2.087	17
5.985	8	3.626	34	3.095	17	2.659	13	2.478	44		

**Таблица 12.** Результаты химического анализа ураносиликатов щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов состава A<sup>k</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O

	$A^{I}_{2}O,$	A <sup>ll</sup> O,	SiO <sub>2</sub> , ма	cc. %	UO <sub>3</sub> , м	acc. %	Н₂О, м	acc. %
Соединение	$A^{III}_{2}O_3,$	масс. %						
	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.
Li(HSiUO <sub>6</sub> )·1.5H <sub>2</sub> O	3.68	3.76	14.99	15.13	71.74	72.03	8.99	9.07
Na(HSiUO <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	7.56	7.67	14.48	14.87	70.50	70.78	6.59	6.69
K(HSiUO <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	11.01	11.20	14.18	14.30	67.71	68.06	6.30	6.43
Rb(HSiUO <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	19.89	20.03	12.62	12.88	60.99	61.30	5.73	5.79
Cs(HSiUO <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	27.32	27.41	11.46	11.69	55.36	55.64	5.21	5.26
Mg(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4.58	4.69	13.72	14.00	66.42	66.62	14.54	14.69
Ca(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	6.42	6.55	13.80	14.03	66.53	66.80	12.49	12.62
Sr(SiUO <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	22.00	22.15	12.78	12.85	61.05	61.15	3.85	3.85
Ba(SiUO <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O	29.60	29.63	11.60	11.61	55.20	55.27	3.40	3.48
Mn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.87	7.98	13.50	13.51	64.30	64.33	14.20	14.18
Co(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8.30	8.39	13.40	13.45	64.00	64.04	14.10	14.12
Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8.30	8.36	13.40	13.46	64.00	64.06	14.08	14.12
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8.80	8.86	13.30	13.38	63.67	63.71	14.00	14.05
Zn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9.00	9.05	13.30	13.36	63.50	63.58	13.98	14.02
La(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.51	11.57	12.72	12.80	60.89	60.93	14.68	14.71
Ce(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.59	11.64	12.74	12.79	60.68	60.87	14.65	14.70
Pr(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.61	11.69	12.71	12.78	60.78	60.84	14.62	14.69
Nd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	11.83	11.90	12.72	12.75	60.61	60.70	14.60	14.65
Sm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.15	12.28	12.65	12.70	60.35	60.43	14.56	14.59
Eu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.33	12.38	12.64	12.68	60.30	60.37	14.51	14.57
Gd(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.62	12.70	12.57	12.63	60.02	60.14	14.45	14.52
Tb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12.77	12.81	12.56	12.62	60.01	60.07	14.45	14.50
Dy(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	13.00	13.02	12.56	12.59	59.82	59.92	14.41	14.47
Ho(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	13.11	13.17	12.51	12.57	59.68	59.82	14.35	14.44
Er(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	13.27	13.31	12.46	12.55	59.65	59.72	14.34	14.42
Tm(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	13.38	13.41	12.45	12.53	59.57	59.65	14.34	14.40
Yb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	13.60	13.66	12.45	12.50	59.41	59.48	14.30	14.36
Lu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	13.72	13.77	12.35	12.48	59.35	59.40	14.28	14.34
Y(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	8.26	8.31	13.18	13.27	63.07	63.17	15.20	15.25

	$A^{I}_{2}O,$	A <sup>II</sup> O,	GeO <sub>2</sub> , ма	acc. %	UO <sub>3</sub> , м	acc. %	Н <sub>2</sub> О, м	acc. %
Соединение	$A^{III}_{2}O_3,$	масс. %						
	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.	найд.	ВЫЧ.
Li(HGeUO <sub>6</sub> )·3.5H <sub>2</sub> O	2.88	3.13	21.76	21.91	59.83	59.88	14.93	15.09
Na(HGeUO <sub>6</sub> )·2.5H <sub>2</sub> O	6.43	6.51	21.85	22.00	60.07	60.13	11.25	11.36
K(HGeUO <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	9.64	9.76	21.43	21.67	59.19	59.24	9.24	9.33
Rb(HGeUO <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	17.56	17.66	19.66	19.77	54.00	54.05	8.43	8.51
Cs(HGeUO <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	24.33	24.44	17.78	18.15	49.56	49.61	7.73	7.81
Mg(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	4.13	4.17	21.59	21.67	59.08	59.23	14.77	14.92
Ca(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5.87	5.93	21.24	22.13	60.45	60.50	11.09	11.43
Sr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	10.70	10.83	20.99	21.87	59.72	59.78	7.38	7.53
Ba(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	14.98	15.23	20.65	20.79	56.77	56.82	7.02	7.16
Mn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.20	7.25	21.36	21.39	58.42	58.47	12.80	12.89
Co(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.48	7.62	21.20	21.30	58.15	58.23	12.75	12.84
Ni(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.58	7.61	21.25	21.31	58.19	58.25	12.80	12.84
Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.97	8.06	21.15	21.20	58.87	57.96	12.72	12.78
Zn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8.00	8.23	21.05	21.16	57.79	57.85	12.69	12.75
La(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	10.77	10.82	20.79	20.84	56.95	56.98	11.29	11.36
Ce(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	10.79	10.89	20.73	20.82	56.88	56.93	11.31	11.35
Pr(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	10.83	10.94	20.75	20.82	56.84	56.90	11.29	11.35
Nd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	11.07	11.13	20.67	20.77	56.71	56.77	11.28	11.32
Sm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	11.42	11.49	20.62	20.68	56.48	56.55	11.23	11.28
Eu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	11.51	11.58	20.56	20.66	56.40	56.49	11.22	11.27
Gd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	11.81	11.89	20.49	20.59	56.19	56.29	11.18	11.23
Tb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	11.92	11.99	20.54	20.57	56.18	56.23	11.18	11.21
Dy(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	12.13	12.19	20.44	20.52	56.01	56.10	11.11	11.19
Ho(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	12.27	12.33	20.39	20.49	55.91	56.01	11.10	11.17
Er(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	12.40	12.46	20.37	20.46	55.87	55.92	11.07	11.14
Tm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	12.48	12.56	20.39	20.44	55.72	55.86	11.08	11.14
Yb(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	12.68	12.79	20.31	20.38	55.96	55.71	11.05	11.11
Lu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	12.78	12.90	20.28	20.36	55.57	55.64	11.02	11.10
Y(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	7.69	7.75	21.44	21.56	58.91	58.93	11.69	11.75

**Таблица 13.** Результаты химического анализа ураногерманатов щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных и редкоземельных элементов состава A<sup>k</sup>(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>k</sub>·nH<sub>2</sub>O

**Таблица 14.** Рентгенографические характеристики соединений A<sup>I</sup>(HSiUO<sub>6</sub>) nH<sub>2</sub>O

d <sub>жс</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>экс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%
				Ι	Li(HSiU0	D <sub>6</sub> )·1.5H <sub>2</sub>	$_{2}O$				
6.682	100	3.320	80	2.411	13	2.034	5	1.873	15	1.610	10
5.356	13	3.099	11	2.270	22	2.002	10	1.834	5	1.544	10
4.745	13	2.998	11	2.214	38	1.987	13	1.755	9	1.501	10
3.576	18	2.935	38	2.115	9	1.908	10	1.716	15	1.487	10
3.493	15	2.671	5	2.058	5	1.890	15	1.664	10		
	Na(HSiUO <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O										
6.616	100	3.430	22	2.580	30	2.114	18	1.836	5	1.619	9

5.452	15	3.355	80	2.550	10	2.087	10	1.805	14	1.561	6
4.843	24	3.152	36	2.450	24	2.009	26	1.793	17		
4.442	27	3.036	13	2.364	10	1.965	10	1.730	30		
4.315	15	2.932	46	2.346	15	1.927	10	1.691	11		
3.987	14	2.839	24	2.298	10	1.911	9	1.677	11		
3.545	13	2.749	24	2.238	20	1.868	7	1.640	13		
					K(HSiU	$UO_6) \cdot H_2O$	)				
6.353	100	3.189	56	2.361	11	2.031	11	1.865	15	1.655	11
4.723	22	3.084	22	2.194	17	1.945	17	1.815	59.1		
4.185	11	2.908	100	2.130	25	1.937	10	1.743	10		
3.504	42	2.442	31	2.102	17	1.888	20	1.695	10		
					Rb(HSil	$JO_6) \cdot H_2C$	)				
6.903	100	4.766	41	3.551	59	2.944	100	2.216	29	2.018	10
6.432	64	4.314	35	3.447	100	2.492	24	2.140	10	1.968	12
5.423	18	3.636	59	3.156	94	2.303	10	2.057	10	1.937	24
					Cs(HSil	$JO_6) \cdot H_2C$	)				
7.167	51	4.332	34	2.952	80	2.150	17	1.792	11	1.588	5
6.452	32	3.687	27	2.529	11	2.075	13	1.782	11	1.501	7
5.482	6	3.539	100	2.389	4	1.999	11	1.661	5		
4.777	27	3.175	38	2.216	25	1.907	17	1.615	5		
				]	NH <sub>4</sub> (HSi	$UO_6) \cdot H_2$	0				
6.617	100	5.695	5	3.699	9	3.314	17	2.354	6		
5.938	22	4.869	9	3.396	13	2.988	8				

**Таблица 15.** Рентгенографические характеристики соединений A<sup>I</sup>(HGeUO<sub>6</sub>)·nH<sub>2</sub>O

d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>экс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	
				L	.i(HGeU	O <sub>6</sub> )∙3.5H	$_{2}O$					
7.025	100	3.175	48	2.430	13	2.049	10	1.779	10	1.531	12	
5.627	20	3.023	58	2.335	15	2.010	25	1.639	10	1.377	8	
4.809	20	2.954	50	2.159	5	1.941	30	1.590	10	1.347	10	
3.548	85	2.618	13	2.122	5	1.920	25	1.563	13			
3.513	90	2.501	35	2.071	10	1.819	23	1.542	15			
				Ν	la(HGeU	O <sub>6</sub> )·2.5H	I <sub>2</sub> O					
6.997	100	4.810	21	3.487	48	2.821	14	2.486	63	2.033	17	
6.574	24	3.636	19	3.156	50	2.586	19	2.397	7	1.990	12	
5.583	19	3.527	52	2.985	69	2.532	17	2.190	10	1.921	14	
					K(HGeU	$O_6) \cdot 2H_2$	0					
6.880	100	3.563	54	2.952	60	2.293	6	1.919	30	1.588	32	
5.583	16	3.458	60	2.605	8	2.231	8	1.802	20			
4.788	18	3.166	56	2.484	24	2.154	8	1.724	6			
4.395	5	3.010	66	2.395	4	1.992	14	1.689	6			
				I	Rb(HGel	JO <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub>	$_{2}O$					
6.997	88	4.396	17	3.192	100	2.512	34	1.955	22	1.791	19	
6.511	25	3.641	38	3.018	94	2.332	10	1.937	25	1.546	10	
5.574	16	3.576	59	2.964	63	2.243	25	1.926	31	1.380	10	
4.822	25	3.507	94	2.603	17	2.006	13	1.817	34			
	Cs(HGeUO <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O											

7.255	47	4.439	19	3.232	100	2.564	28	2.085	11	1.941	33	
6.559	39	3.730	39	3.153	28	2.254	22	2.042	22	1.879	19	
4.861	17	3.604	89	3.028	67	2.191	11	2.010	26	1.826	22	
NH <sub>4</sub> (HGeUO <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O												
6.992	100	5.702	25	3.805	24	3.507	33	3.036	52	2.652	19	
6.511	22	4.827	26	3.584	42	3.191	33	2.954	44			

**Таблица 16.** Рентгенографические характеристики соединений А<sup>II</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>экс.</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>əxc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>əxc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%			
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $					β-	Mg(HSil	JO <sub>6</sub> )₂·6H	[ <sub>2</sub> O							
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	8.708	100	3.498	28	2.858	50	2.190	25	1.899	16					
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	4.821	25	3.223	22	2.778	22	2.093	28	1.864	16					
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	4.332	44	2.981	44	2.448	9	1.968	9	1.790	6					
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $					α	-Mg(HSi	$UO_6)_2 \cdot 6I$	$H_2O$							
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8.321	100	4.017	33	2.695	5	2.158	16	1.843	10	1.589	5			
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	6.357	19	3.516	33	2.649	5	2.118	20	1.794	10					
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5.901	50	3.242	39	2.405	5	2.087	16	1.773	9					
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4.788	13	2.981	40	2.341	20	1.975	16	1.766	9					
$ \begin{array}{c cccc cccccccccccccccccccccccccccccc$	4.509	8	2.877	20	2.258	5	1.963	18	1.725	5					
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4.314	39	2.774	10	2.205	15	1.913	16	1.645	6					
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	4.160	55	2.742	15	2.184	15	1.885	8	1.614	8					
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					(	Ca(HSiU	$O_6)_2 \cdot 6H_2$	0							
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8.093*	100	4.386	7	3.233	7	2.583	8	2.116	8	1.882	15			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.858	46	$4.002^{*}$	100	3.023	7	2.426	5	2.066	3	1.753	17			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5.524	20	3.649	23	2.944	8	2.258	13	1.977	45	1.723	5			
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	4.855	7	3.403	40	2.652	40	2.218	10	1.896	17	1.689	20			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$\alpha$ - Ca(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O													
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7.877	100	3.587	28	2.623	22	2.053	15	1.766	9	1.577	5			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.595	20	3.493	18	2.529	6	1.962	25	1.748	9					
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	5.409	33	3.194	29	2.405	4	1.905	8	1.717	4					
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	4.777	32	2.985	39	2.258	7	1.888	10	1.661	7					
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	4.288	11	2.912	37	2.201	18	1.865	12	1.652	6					
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	3.927	100	2.688	16	2.098	23	1.822	5	1.600	3					
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$						Sr(SiU	$O_6$ )·H <sub>2</sub> O								
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.534	100	4.747	19	3.514	32	3.081	32	2.910	65	2.371	13			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	5.353	20	4.234	11	3.253	36	2.931	75	2.447	11	2.183	18			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$						Ba(SiU	O <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O								
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6.459	100	3.743	48	3.276	41	2.938	21	2.492	7	1.937	23			
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	4.398	26	3.530	50	3.177	60	2.623	24	2.116	19	1.906	17			
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		•		•	N	In(HSiU	$O_6)_2 \cdot 6H_2$	0	•			•			
	8.656	100	6.075	27	4.339	50	3.902	13	3.267	10	2.909	7			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	6.459	15	4.838	17	4.105	20	3.541	22	2.994	26					
8.321       100       4.755       10       4.017       11       3.218       11       2.774       13       2.111       6         7.345       17       4.452       8       3.687       20       3.156       20       2.718       9       2.087       12         6.257       15       4.279       19       3.481       28       2.960       27       2.327       16       16         5.834       25       4.152       55       3.267       12       2.851       17       2.144       7						Co(HSiU	$O_6)_2 \cdot 6H_2O$			a					
7.345174.45283.687203.156202.71892.087126.257154.279193.481282.960272.32716165.834254.152553.267122.851172.1447	8.321	100	4.755	10	4.017	11	3.218	11	2.774	13	2.111	6			
6.257         15         4.279         19         3.481         28         2.960         27         2.327         16           5.834         25         4.152         55         3.267         12         2.851         17         2.144         7	7.345	17	4.452	8	3.687	20	3.156	20	2.718	9	2.087	12			
5.834 25 4.152 55 3.267 12 2.851 17 2.144 7	6.257	15	4.279	19	3.481	28	2.960	27	2.327	16					
	5.834	25	4.152	55	3.267	12	2.851	17	2.144	7					

	Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O													
8.492	100	5.947	22	4.180	52	3.267	10	2.842	3	2.487	5			
6.386	12	4.575	15	3.530	18	2.994	22	2.734	7					
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O														
8.030	100	6.238	20	4.538	11	4.002	53	2.781	6					
6.724	17	6.056	10	4.136	23	2.889	20	2.681	12					
				Z	n(HSiU	$O_6)_2 \cdot 6H_2$	)							
8.557	100	5.962	21	4.226	58	3.541	19	2.990	34	2.799	10			
6.478	11	4.330	14	4.075	22	3.267	13	2.895	12	2.750	12			

**Таблица 17.** Рентгенографические характеристики соединений А<sup>II</sup>(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

d <sub>əsc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>əsc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>∋sc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>∋sc</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%
				Ν	/Ig(HGel	JO <sub>6</sub> )₂·7H	$_{2}O$				
8.307	100	3.333	22	2.710	19	2.002	29	1.679	15	1.400	12
5.946	40	3.273	53	2.675	20	1.939	26	1.635	31		
4.385	29	3.038	72	2.539	19	1.855	21	1.629	24		
4.191	63	2.926	37	2.386	27	1.816	14	1.607	14		
4.049	30	2.871	12	2.183	29	1.787	25	1.567	29		
3.548	58	2.801	43	2.129	19	1.743	14	1.514	24		
				(	Ca(HGeU	JO <sub>6</sub> )₂·5H	$_{2}O$				
7.877	100	4.889	19	3.539	58	3.204	31	2.729	30	2.577	16
6.768	28	3.934	75	3.376	10	3.044	65	2.633	24	2.279	14
5.539	29	3.649	20	3.228	33	2.977	38	2.586	18	2.254	14
				(	Sr(HGeU	$(O_6)_2 \cdot 3H_2$	20				
9.007	52	5.930	13	4.515	88	3.412	30	2.901	100		
7.551	17	5.209	24	3.795	45	3.064	45	2.592	22		
				I	Ba(HGeU	$JO_6)_2 \cdot 3H_2$	$_{2}O$				
9.175	43	5.315	17	3.802	51	3.085	42	2.637	21		
7.589	17	4.571	93	3.466	29	2.920	100				
				Ν	/In(HGel	JO <sub>6</sub> )₂·6H	$_{2}O$				
9.191	100	6.350	20	4.678	50	4.298	11	3.596	13	3.126	11
6.592	18	5.353	9	4.667	7	3.707	10	3.356	18	2.938	12
				(	Co(HGel	JO <sub>6</sub> )₂·6H	$_{2}O$				
8.708	100	4.377	55	3.262	11	2.700	3	2.225	3	2.006	3
7.141	25	4.152	8	3.112	17	2.630	7	2.199	4		
5.193	8	3.599	5	2.901	8	2.544	4	2.169	4		
4.588	9	3.533	6	2.858	12	2.249	3	2.079	3		
				1	Ni(HGeU	$O_6)_2 \cdot 6H_2$	$_{2}O$				
8.157	100	4.578	5	4.001	11	3.010	17	2.526	5	1.972	8
6.333	14	4.490	9	3.510	5	2.897	6	2.359	9		
6.127	7	4.323	5	3.381	5	2.828	16	2.152	12		
5.851	18	4.136	100	3.293	11	2.763	37	2.079	9		
				(	Cu(HGel	$JO_6)_2 \cdot 6H$	20				
8.154	100	3.569	18	3.105	9	2.618	12	1.937	11	1.674	13
6.281	23	3.493	10	3.023	26	2.246	22	1.905	9	1.575	10
4.942	14	3.408	11	2.936	15	2.163	11	1.863	12		
4.240	10	3.273	12	2.734	12	2.101	19	1.840	10		

4.068	52	3.154	13	2.683	15	2.034	9	1.705	9			
$Zn(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$												
8.423	100	5.900	17	4.202	50	3.267	12	2.924	7	2.708	14	
6.432	21	4.377	11	3.545	7	3.040	14	2.803	10	2.688	9	

**Таблица 18.** Рентгенографические характеристики соединений А<sup>III</sup>(HSiUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O

d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>экс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>æc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>me</sub> .Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>əxc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%
		-		L	a(HSiUC	$(0_6)_3 \cdot 10 H_2$	2 <mark>0</mark>		-		
8.827	100	5.915	9	4.787	33	4.047	4	3.267	21	2.712	17
6.592	16	5.241	8	4.381	51	3.514	22	2.975	29	2.667	9
				C	e(HSiUC	$(b_6)_3 \cdot 10 H_2$	$_{2}O$				
8.827	100	5.900	23	4.787	45	3.509	30	2.979	35	1.897	10
6.553	14	5.266	15	4.389	43	3.276	23	2.712	20		
				P	r(HSiUO	$(6)_3 \cdot 10 H_2$	0				
8.724	100	4.797	27	4.355	63	3.342	3	2.902	25	2.100	20
6.296	43	4.556	24	3.498	10	2.971	21	2.715	22		
				N	d(HSiUC	$(b_6)_3 \cdot 10 H_2$	$_{2}O$		-		
8.792	100	5.884	20	4.797	56	3.509	31	2.979	33	2.434	21
6.553	15	5.266	13	4.372	83	3.262	20	2.712	19	2.386	19
	1	1		Sr	n(HSiUC	$D_6)_3 \cdot 10H_2$	2O		1	1	1
8.656	100	5.266	10	4.282	83	3.280	19	2.881	12	2.160	6
6.534	6	4.757	38	3.509	22	2.975	20	2.703	12	1.923	6
				E	u(HSiUC	$D_6)_3 \cdot 10 H_2$	$_{2}O$				
8.590	100	5.838	10	4.737	31	3.830	5	3.253	16	2.863	10
6.478	4	5.217	4	4.298	56	3.493	19	2.968	21	2.694	12
				G	d(HSiUC	$(b_6)_3 \cdot 10 H_2$	$_{2}O$		-		
8.656	100	5.266	9	4.306	88	3.266	21	2.856	19	2.147	9
6.515	8	4.737	48	3.504	21	2.971	28	2.694	18	1.903	7
5.854	11										
				Т	b(HSiUC	$(0_6)_3 \cdot 10 H_2$	$_{2}O$		-		
8.690	100	5.266	7	4.322	56	3.262	26	2.715	18		
6.332	20	4.747	32	3.514	21	2.983	31	2.165	9		
5.900	10	4.574	16	3.342	25	2.877	15	1.909	13		
				D	y(HSiUC	$(2_6)_3 \cdot 10 H_2$	$_{2}O$				
8.557	100	4.717	39	3.498	21	2.975	30	2.709	26	2.091	10
6.261	35	4.511	28	3.327	39	2.870	10	2.479	11	1.900	10
5.854	15	4.274	10	3.253	30	2.802	7	2.163	10		
				Ho	o(HSiUO	$_{6})_{3} \cdot 10 H_{2}$	0		-		
8.623	100	4.777	48	3.514	8	3.177	6	2.706	13	1.911	10
6.296	22	4.511	9	3.356	35	2.990	16	2.667	10		
5.854	7	4.298	81	3.280	16	2.877	27	2.152	14		
				Er	(HSiUO	$_{6})_{3} \cdot 10 H_{2}$	0				
8.758	100	5.900	13	4.339	83	3.266	20	2.870	12	2.643	5
6.611	7	4.777	42	3.520	26	2.983	20	2.709	7		
				Tn	n(HSiUC	$(6)_3 \cdot 10 H_2$	0				
8.557	100	5.254	7	3.805	5	2.968	19	2.634	9		
6.441	5	4.717	34	3.498	16	2.853	15	2.137	8		
5.854	8	4.282	84	3.239	15	2.700	11	1.900	11		

	Yb(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O													
8.656	100	5.823	12	4.475	8	3.498	19	2.975	19	2.700	11			
6.515	14	4.727	29	4.282	53	3.248	15	2.842	16	1.903	10			
Lu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O														
8.492	100	5.217	16	3.493	29	2.960	21	2.631	8					
6.441	6	4.688	34	3.239	21	2.832	17	2.126	9					
5.808	14	4.258	95	3.105	4	2.679	6	1.897	12					
				Y	(HSiUO	6)3·10H2	0							
8.656	100	4.556	19	3.351	25	2.860	16	2.139	5	1.909	13			
6.332	30	4.298	79	3.257	12	2.718	16	2.098	5					
4.767	22	3.514	8	2.990	17	2.487	7	2.052	5					

**Таблица 19.** Рентгенографические характеристики соединений А<sup>III</sup>(HGeUO<sub>6</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O

d <sub>экс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>ərc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>∋sc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>ərc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>ərc.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%	d <sub>жс.</sub> Å	I/I <sub>0</sub> ,%			
				L	a(HGeU	$O_6)_3 \cdot 8H_2$	0							
8.952	53	4.435	62	3.346	33	2.879	100	2.411	30					
5.091	32	3.767	74	3.036	64	2.564	26							
				C	e(HGeU	$O_6)_3 \cdot 8H_2$	0							
8.898	49	4.444	40	3.331	24	2.892	79	2.060	24					
5.155	23	3.811	100	3.056	61	2.464	16							
	$\frac{Pr(HGeUO_{6})_{3} \cdot 8H_{2}O}{2.001 + 2.001 + 2.001 + 2.005}$													
8.988	50	5.102	30	3.801	100	3.056	61	2.468	21					
7.615	25	4.493	46	3.378	26	2.894	87	2.056	24					
Nd(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O														
8.988	54	5.096	30	3.801	96	3.060	69	2.061	24					
7.628	33	4.488	54	3.344	27	2.888	100							
Sm(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O														
8.998	52	5.103	38	3.905	90	3.055	59	2.082	18					
7.576	35	4.620	45	3.352	32	2.920	100							
Eu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O														
8.952	54	6.219	41	4.457	68	3.666	42	3.044	71	2.676	36			
7.563	40	5.011	43	3.795	100	3.559	43	2.886	91	2.463	40			
				G	d(HGeU	$O_6)_3 \cdot 8H_2$	$_{2}O$							
9.062	57	5.120	32	3.795	100	2.899	87	2.049	45					
7.563	38	4.488	57	3.054	67	2.600	28							
				D	y(HGeU	$O_6)_3 \cdot 8H_2$	$_{2}O$							
8.952	52	4.448	60	3.331	29	2.886	100	2.520	25					
5.126	32	3.805	99	3.050	86	2.569	25	2.056	30					
				Н	lo(HGeU	$O_6)_3 \cdot 8H_2$	$_{2}O$							
9.099	57	5.033	24	3.805	70	2.901	72	2.523	21					
7.615	21	4.534	41	3.060	60	2.604	22							
				E	r(HGeU	$O_6)_3 \cdot 8H_2$	0							
9.062	52	3.798	100	2.907	68	4.488	48	3.062	29	2.566	26			
				Y	(HGeU	$O_6)_3 \cdot 8H_2$	0							
9.007	52	5.114	24	3.795	100	3.052	70	2.575	25					
7.589	25	4.488	46	3.517	26	2.903	76							