

НИПРУК ОКСАНА ВАЛЕНТИНОВНА

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

02.00.01 – неорганическая химия

химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нижний Новгород – 2014

Работа выполнена на химическом факультете Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный консультант: **Черноруков Николай Георгиевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Ерин Евгений Александрович**
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ОАО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», главный научный сотрудник – начальник химико-аналитической лаборатории

Котельников Алексей Рэдович
Доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН «Институт экспериментальной минералогии РАН», заведующий лабораторией радиоэкологии

Воротынцев Владимир Михайлович
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», заведующий кафедрой физики и технологии материалов и компонентов электронной техники

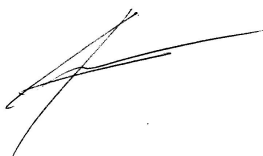
Ведущая организация: ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН», лаборатория веществ особой чистоты

Защита состоится «___» апреля 2014 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета 212.166.08 по химическим наукам при ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

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

Автореферат разослан «_____» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Цепная ядерная реакция деления урана является одним из величайших открытий XX столетия в истории науки и техники, принесших человечеству самое разрушительное оружие и самый мощный и эффективный источник энергии в виде атомных электростанций. Это открытие демонстрирует собой по-настоящему 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 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 соединений урана (VI) с элементами различных групп Периодической системы, общую формулу которых можно представить в следующем виде $xA^kO_{k/2} \cdot yB^mO_{m/2} \cdot zUO_3 \cdot nH_2O$, где A^k – щелочные, щелочноземельные, d-переходные и редкоземельные элементы, B^m – 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 ядерного топливного цикла. Они могут образовываться на любых этапах переработки сырья для атомной

энергетики и являются наиболее вероятными формами связывания техногенного урана в окружающей среде и различных технологических процессах.

Имеющаяся в научной литературе информация, относящаяся к сложным неорганическим соединениям урана, посвящена преимущественно их синтезу в лабораторных условиях, исследованию кристаллографических характеристик, функционального состава и термической устойчивости. Любое направление использования урансодержащих соединений невозможно без сведений 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. Однако химическая устойчивость кислородсодержащих соединений урана (VI) до настоящего времени исследована ограниченно, работы по ионным равновесиям немногочисленны и противоречивы.

Изложенное позволяет считать, что исследования в области синтеза, установления закономерностей структурообразования и химии водных растворов новых неорганических соединений урана являются актуальными.

Цель и задачи работы. 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.

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

Для достижения цели исследования решались следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза и получение оксидно-солевых соединений урана (VI) с элементами I – VIII групп Периодической системы, среди которых уранофосфаты, ураноарсенаты, уранованадаты, ураносиликаты, ураногерманаты, уранобораты, полиуранаты щелочных, щелочноземельных, d-переходных, редкоземельных и других элементов.
2. Теоретическое рассмотрение и обоснование основных закономерностей структурной и химической совместимости элементов в составе сложных оксидно-солевых соединений урана (VI).
3. Изучение состава, строения и свойств новых оксидно-солевых соединений урана (VI) методами химического, рентгенофлуоресцентного, дифференциального термического анализа, рентгеновской дифрактометрии, колебательной спектроскопии и другими методами.
4. Исследование особенностей формирования структуры соединений урана (VI), изучение структурного подобия, установление их принадлежности известным структурным классам, определение размерных кристаллохимических границ, лимитирующих их существование.
5. Исследование состояния оксидно-солевых соединений урана (VI) в водных растворах, включающее определение их химической устойчивости и растворимости в различных условиях.
6. Изучение качественного и количественного состава равновесных растворов и твердых фаз в гетерогенных водно-солевых системах соединений урана (VI).

7. Исследование процессов конверсии соединений урана (VI) в водных растворах, установление кислотно-основных границ их существования.
8. Исследование химического и функционального состава, определение рентгенографических характеристик, изучение термической и химической устойчивости соединений вторичного происхождения, образующихся в гетерогенных водно-солевых системах соединений урана (VI).
9. Установление закономерностей образования вторичных донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах соединений урана (VI), изучение причин и механизмов конверсии соединений урана в водных растворах.
10. Разработка на основе аппарата равновесной термодинамики физико-химического описания 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 в водно-солевых растворах.
12. Моделирование состояния соединений урана (VI) в водных растворах, построение диаграмм состояния урана (VI) и других структурообразующих элементов в равновесных водных растворах и в донных фазах.

Научная новизна работы. Диссертационная работа представляет собой комплексное физико-химическое исследование неорганических оксидно-солевых соединений урана с элементами I – VIII групп Периодической системы. Работа является первым систематическим исследованием состояния соединений урана (VI) в водных растворах. Она включает синтез новых индивидуальных соединений, исследование их состава, строения и свойств.

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

Исследован состав, строение, закономерности структурообразования синтезированных соединений урана (VI), установлены особенности формирования их структуры в зависимости от размерных параметров структурообразующих атомов, их электронного строения и координационных возможностей, определены размерные кристаллохимические границы, лимитирующие их существование. Определены рентгенографические, кристаллографические, ИК спектроскопические и другие характеристики всех вновь синтезированных соединений.

Предложена новая концепция комплексного исследования оксидно-солевых соединений урана (VI) в водных растворах в широком интервале изменения свойств водной среды. 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 исследование, дано объяснение причин, механизмов и закономерностей конверсии.

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

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследование большого массива соединений урана (VI) (более 200 соединений) является залогом дальнейшего развития химии урана, как элемента, составляющего основу ядерного топливного цикла. Представленные в диссертации теоретические и экспериментальные результаты необходимы для выбора наиболее эффективных схем ограничения миграции радиоактивных элементов техногенного происхождения при их попадании в окружающую среду, для оптимизации режимов 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 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 ионно-молекулярного состава позволило получить объективную и практически важную информацию о физико-химии процессов формирования кристаллических соединений урана в условиях окружающей среды и технологических процессов.

Разработанные методики синтеза позволяют воспроизводимо получать кристаллические соединения для их практического использования. Информация о свойствах большого числа новых соединений урана (VI) может быть включена в справочные пособия и использована при изучении различных процессов.

Предложенное количественное физико-химическое описание гетерогенных водно-солевых систем может быть использовано для прогнозирования состояния урансодержащих соединений в водных растворах и решения целого ряда практических задач, связанных с поведением радионуклидов природного и техногенного происхождения в биосфере.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Объектами исследования являются сложные оксидно-солевые соединения урана (VI) с элементами I – VIII групп Периодической системы.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе использованы современные методы анализа и исследования, среди которых рент-

генография, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, ИК и УФ спектроскопия, дифференциальный термический анализ и целый ряд других методов.

Степень достоверности полученных результатов. Использование комплекса различных современных физических и физико-химических методов анализа и исследования в сочетании с опытом и профессионализмом коллектива, в котором выполнена работа, позволяет не сомневаться в высокой степени достоверности полученных результатов.

Апробация работы. 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); 15th Radiochemical Conference (Marianske Lazne, Czech Republic, 2006); Пятой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2006» (Дубна, 2006); X 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); 16th Radiochemical Conference (Marianske Lazne, Czech Republic, 2010); 3rd International Nuclear Chemistry Congress (Palermo, Italy, 2011); Седьмой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (Дмитровград, 2012); 21st International Conference Nuclear Energy for New Europe (Ljubljana, Slovenia, 2012).

Ряд исследований проведен при финансовой поддержке РФФИ (00-03-32532-а, 06-03-42530-з); Министерства образования и науки РФ (PD02-1.3-110, №14.B37.21.0812); ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002 – 2006 годы (№ 02.442.11.7127); Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы»; ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы» по направлению «Радиохимия. Химия высоких энергий» (№ П844, № П369).

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 41 научной статье в центральных академических журналах, входящих в перечень ВАК.

Личный вклад автора. Диссертация представляет собой обобщение результатов автора, полученных непосредственно им, а также совместно с аспирантами 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. Автору принадлежит основная роль на всех этапах работы: от постановки задач, подготовки и выполнения эксперимента до обсуждения и оформления результатов.

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. Список цитированной литературы состоит из 419 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Уран – главный элемент современной атомной энергетики

Эта глава посвящена обзору публикаций, включающих всестороннее исследование свойств соединений урана, как элемента составляющего основу современной атомной энергетики. Здесь рассмотрены основные этапы ядерного топливного цикла и показано, что на всех стадиях от добычи и переработки урановой руды до хранения, захоронения и иммобилизации отработанного ядерного топлива уран и другие экологически опасные радионуклиды взаимодействуют с водными растворами. Обсуждаются проблемы современной атомной энергетики, связанные с экологической безопасностью эксплуатации ее объектов. Оцениваются перспективы уранового топливного цикла в современном варианте с точки зрения эффективности и безопасности, с учетом разведанных запасов урана, минимизации попадания радионуклидов в окружающую среду. Анализируются масштабы радиоактивного загрязнения, возникшего в результате аварий и повседневной эксплуатации атомной реакторов. Обсуждаются возможные пути решения назревших экологических и технологических проблем, основанные на фундаментальных научных исследованиях в области химии урана. На основании анализа особенностей строения атомов урана и свойств его соединений в различных степенях окисления показано, что наиболее возможными формами ограничения миграции радионуклидов в окружающей среде и их связывания в технологических процессах являются минералоподобные соединения урана (VI) с различными элементами I – VIII групп Периодической системы. В истории изучения этих соединений следует выделить несколько этапов, которые характеризуются общностью проводимых исследований и научным уровнем полученных результатов. В главе 1 подробно рассмотрен каждый из этапов исследований, приведены ссылки, показано, каким образом изменялась глубина и направленность научных и прикладных работ.

Глава 2. Методы синтеза, анализа и исследования оксидно-солевых соединений урана (VI)

В этой главе изложены способы синтеза соединений урана (VI), методы установления их химического и функционального состава, строения, степени чистоты и фазовой индивидуальности полученных образцов. 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 структурообразующих элементов исследуемых соединений в насыщенных водных растворах. Здесь же представлено количественное физико-химическое описание гетерогенных систем, позволяющее вычислять константы равновесия и стандартные термодинамические функции гетерогенных реакций и участвующих в них компонентов, моделировать состояние водно-солевых систем исследуемых соединений урана, рассчитывать кривые растворимости и диаграммы состояния твердых фаз и насыщенных водных растворов.

Глава 3. Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов в насыщенных водных растворах

Особенности формирования и строение уранофосфатов и ураноарсенатов

Уранофосфаты и ураноарсенаты состава $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 ; B^V – P, As) Отличительной особенностью уранофосфатов и ураноарсенатов элементов I группы Периодической системы является весьма небольшое количество молекулярной H_2O в их формульной единице, которое имеет тенденцию уменьшаться с увеличением радиуса A^I . Так, для соединений $A^I PUO_6 \cdot nH_2O$ и $A^I AsUO_6 \cdot nH_2O$, позиции A^I в которых занимают небольшие по размеру атомы H и Li, устойчивыми в широком интервале температур являются кристаллогидраты с $n=4$. Увеличение радиуса атома при переходе от Li к Na приводит к уменьшению гидратного числа уранофосфатов и ураноарсенатов до $n=3$, которое характерно для широкого интервала размерных параметров A^I , включающего наряду с Na, большие по размеру ионы NH_4 , K и Rb. Атомы Cs, имеющие наибольший среди рассматриваемых элементов радиус, способны образовывать соединения с наименьшим гидратным числом, равным 2.5.

Несмотря на различное гидратное число, рентгенографические характеристики всех исследуемых соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (B^V – P, As) близки между собой по положению и относительной интенсивности максимумов отражения, что свидетельствует о кристаллографической аналогии уранофосфатов и ураноарсенатов элементов I группы Периодической системы. Наличие на рентгенограммах пиков на малых углах и соответствующих пинакоидальных максимумов является характерной особенностью соединений со слоистым типом структуры и хорошо согласуется с известными структурными данными.

Спектры уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов аналогичны по числу полос поглощения, их положению и относительной интенсивности. Наличие интенсивных полос в области $930-900\text{ см}^{-1}$ указывает на образование ураном во всех соединениях двух аксиально укороченных связей $O \cdots U \cdots O$ повышенной кратности и свидетельствует об октаэдрическом окружении атома урана в структуре уранофосфатов и ураноарсенатов. Валентные ко-

лебания ортофосфатного ($1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) и ортоарсенатного ($900\text{--}800\text{ см}^{-1}$) тетраэдров указывают на высокую симметрию этих полиэдров. Полосы поглощения в области $1640\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ соответствуют $\delta(\text{H}_2\text{O})$ и являются индикатором нахождения H_2O в кристаллической структуре в молекулярной форме.

Представленные данные свидетельствуют о формульной, структурной и функциональной аналогии уранофосфатов и ураноарсенатов элементов I группы Периодической системы. Структурное подобие имеет место для широкого интервала ионных радиусов межслоевых атомов от 0.76 Å для Li^+ до 1.67 Å для Cs^+ . В этом интервале находятся значения практически всех 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.

Уранофосфаты и ураноарсенаты состава $A^{\text{II}}(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $\text{B}^{\text{V}} - \text{P, As}$). Радиусы щелочноземельных элементов значительно возрастают при переходе от Mg (0.78 Å) к Ba (1.43 Å), но все они попадают в установленный интервал размерных параметров, в пределах которых возможно образование структурно подобных соединений $A^{\text{k}}(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{B}^{\text{V}} - \text{P, As}$). Проведенные исследования подтверждают, что уранофосфаты и ураноарсенаты щелочноземельных элементов аналогичны производным щелочных элементов по кристаллографическим характеристикам и структуре слоев $[\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6]_{2\infty}^{\delta-}$, включающих близкие по локальной симметрии полиэдры U, P и As. Основное различие исследуемых соединений проявляется в существенно большем количестве молекулярной H_2O в производных щелочноземельных элементов. Увеличение количества молекул H_2O в $A^{\text{II}}(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обусловлено как более высокой энергией гидратации A^{2+} , так и более ковалентно-направленным характером связи $A^{\text{II}}\text{--O}$, что существенно сокращает возможность участия атомов кислорода слоя в формировании координационного окружения A^{II} .

Уранофосфаты и ураноарсенаты состава $A^{\text{II}}(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb}$; $\text{B}^{\text{V}} - \text{P, As}$). Наиболее близкими формульными, структурными и функциональными аналогами производных щелочноземельных элементов являются уранофосфаты и ураноарсенаты d-переходных элементов. Они также имеют слоистое строение с аналогичной структурой анионного слоя $[\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6]_{2\infty}^{\delta-}$ и одинаковым типом полиэдров урана, фосфора и мышьяка. Однако еще более выраженный ковалентный характер связи $A^{\text{II}}\text{--O}$ позволяет межслоевым атомам координировать большее количество кристаллизационной H_2O . В целом независимость n от $r(A^{\text{II}})$ является следствием близости ионных радиусов d-переходных элементов, различие которых не превышает 20–23 %.

Уранофосфаты и ураноарсенаты $A^{\text{III}}(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A^{\text{III}} - \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Al, Ga}$; $\text{B}^{\text{V}} - \text{P, As}$). Основополагающая роль размерного параметра A^{k} в образовании структурно подобных уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^{\text{k}}(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ наиболее заметно проявляется в случае элементов III группы Периодической системы. Так, наименьшие по размерам атомы Al (0.57 Å) и Ga (0.62 Å) в силу высокого ионного потенциала весьма склонны к образованию комплексов типа $[A^{\text{III}}\text{--OH}]^{2+}$ и

вследствие этого образуют лишь соединения $A^{III}(OH)(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$. Вместе с тем, следующий за галлием In (0.92 Å), а также аналогичные ему по размерам Y (0.97 Å), La (1.04 Å) и все лантаноиды (1.02–0.80 Å), образуют ряд соедине-

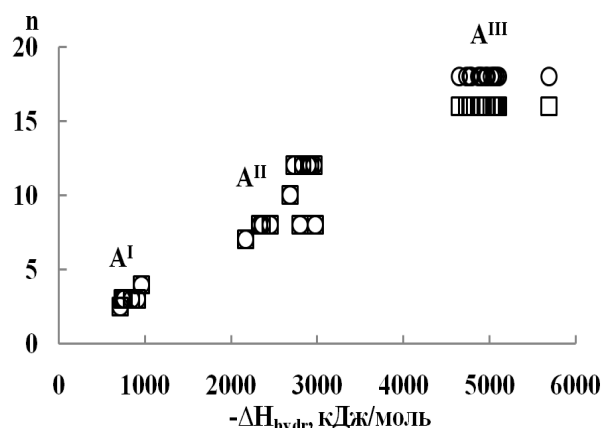


Рисунок 1. Зависимость гидратного числа соединений $A^k(PUO_6)_k \cdot nH_2O$ (круг) и $A^k(AsUO_6)_k \cdot nH_2O$ (квадрат) от $\Delta H_{hydr} A^{k+}$

ний $A^{III}(B^VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ с кристаллографическими и ИК спектроскопическими характеристиками весьма близкими $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ и $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$. В целом производные редкоземельных элементов содержат максимальное в ряду исследуемых соединений количество молекулярной H_2O , что обусловлено наиболее выраженным ковалентным характером связей $A^{III}-O$ в координационном полиэдре межслоевого атома и коррелирует с высокой энергией гидратации A^{3+} (рис. 1).

Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ ($A^I - H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$; $B^V - P, As$) в водных растворах

Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ ($A^I - H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$, $B^V - P, As$) в водных растворах. Поведение уранофосфатов и ураноарсенатов Li, Na, K, Rb, Cs и NH_4 в водных растворах в целом подчиняется общим закономерностям, что хорошо согласуется с их аналогичным строением. Среди всего разнообразия факторов наиболее существенное влияние на состояние $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность водной фазы. В зависимости от величины pH водного раствора изменяется состав, строение и свойства соединений, находящихся в твердой фазе, величина растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов, концентрации U(VI), P(V), As (V) и A(I) в насыщенных водных растворах, ионно-молекулярные формы существования этих элементов.

Уранофосфаты и ураноарсенаты элементов I группы Периодической системы химически устойчивы в водных средах и сохраняют свою структуру при контакте с растворами в широком интервале кислотности от pH 2-6 до 9-11. Этот интервал определяется природой элемента B^V , атомы которого участвуют в образовании слоя, и существенно зависит от вида межслоевого атома A^I . Рентгенографические исследования твердых фаз свидетельствуют о полном сохранении структуры уранофосфатов и ураноарсенатов и отсутствии каких-либо посторонних веществ в этих условиях (рис. 2(а, б)).

В целом уранофосфаты в водных растворах устойчивее ураноарсенатов, что проявляется в более широких кислотно-основных интервалах существования. Резистентность структуры исследуемых соединений к воздействию водных растворов заметно увеличивается при переходе от производных Li к производным Na и далее возрастает в ряду $Na < K < Rb < Cs$.

За пределами этих интервалов $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ конвертируют в более ус-

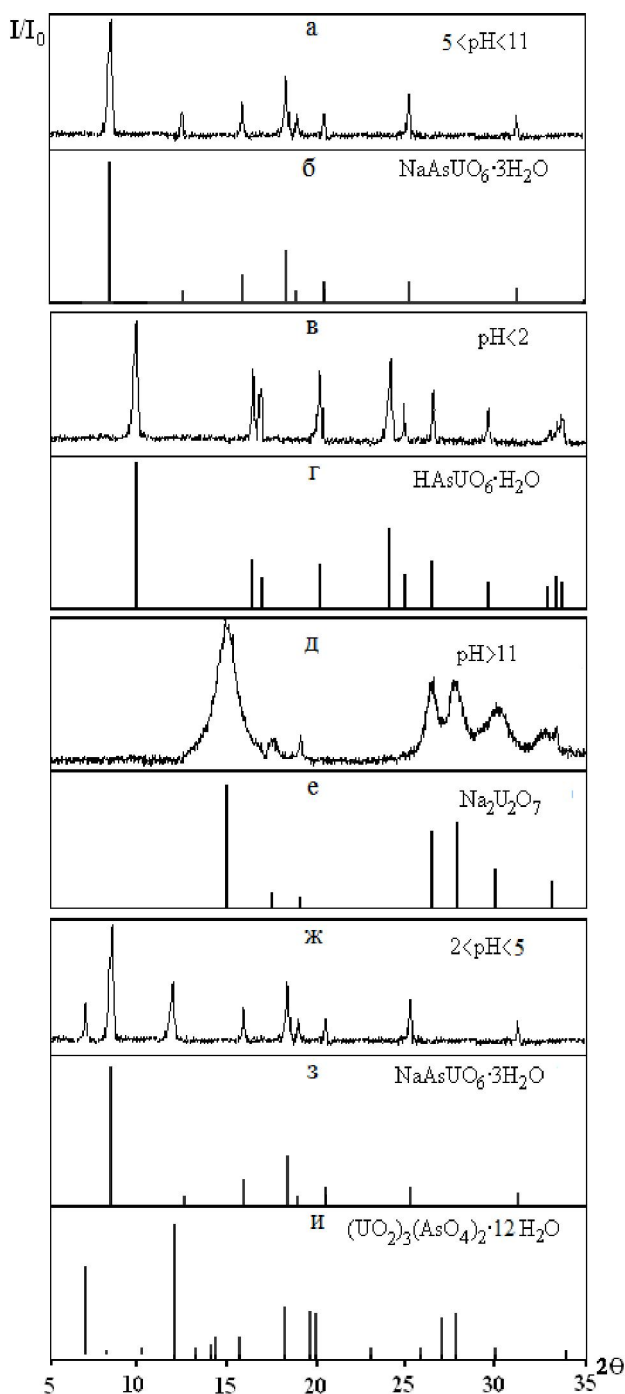
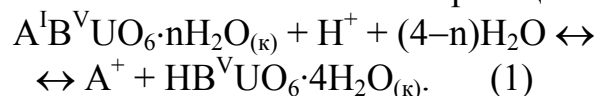


Рисунок 2. Рентгенограммы донных фаз системы « $\text{NaAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ –водный раствор» при различной кислотности. (а, в, д, ж, – наши данные; б, г, е, з, и – литературные данные)

В щелочных средах структура уранофосфатов и ураноарсенатов состава $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ полностью разрушается. При этом P(V) и As(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 отсут-

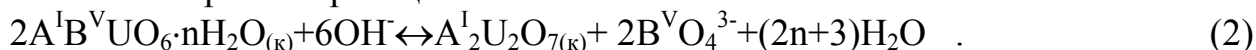
стойчивые при соответствующих условиях соединения иного состава. На рис. 3(а) представлены расчетные зависимости массовой доли компонентов твердой фазы равновесной гетерогенной системы от pH насыщенного раствора, на которые в виде точек нанесены экспериментальные значения. Заштрихованные участки на этих рисунках соответствуют полному или частичному разрушению структуры уранофосфатов и ураноарсенатов и образованию в твердой фазе соединений вторичного происхождения. Область устойчивости исследуемых соединений соответствует незаштрихованным 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:

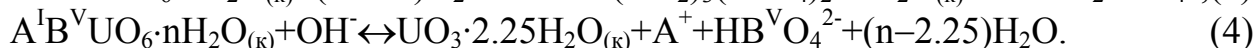
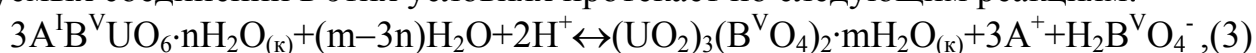


Образование этих соединений установлено полным совпадением рентгенометрических характеристик твердых фаз гетерогенных систем с набором рентгеновских максимумов отражения $\text{HB}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2(в, г)). Конверсию соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислых средах подтверждает появление характерной для $\text{HB}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ интенсивной полосы $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ при 1737 см^{-1} в ИК спектрах твердых фаз в указанном интервале кислотности.

вием в литературе надежных рентгенографических и химических данных об уранатах щелочных элементов. В сильно щелочных 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 (рис. 2(д,е)). В соответствии с этими данными разрушение структуры уранофосфатов и ураноарсенатов в щелочных средах может быть отражено реакцией:



В слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах возможно образование других соединений вторичного происхождения. Среди них были обнаружены $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$, которые являются аналогами трёгерита, и $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ – аналог скупита (рис. 2(ж,з,и)). Конверсия исследуемых соединений в этих условиях протекает по следующим реакциям:



Содержание этих веществ в равновесных твердых фазах в гетерогенных системах во многом зависит от состава исследуемых соединений. Однако в целом образование $(UO_2)_3(B^V O_4)_2 \cdot mH_2O$ характерно для слабокислых растворов, в то время как $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ образуется в слабощелочных средах (рис. 3(а)).

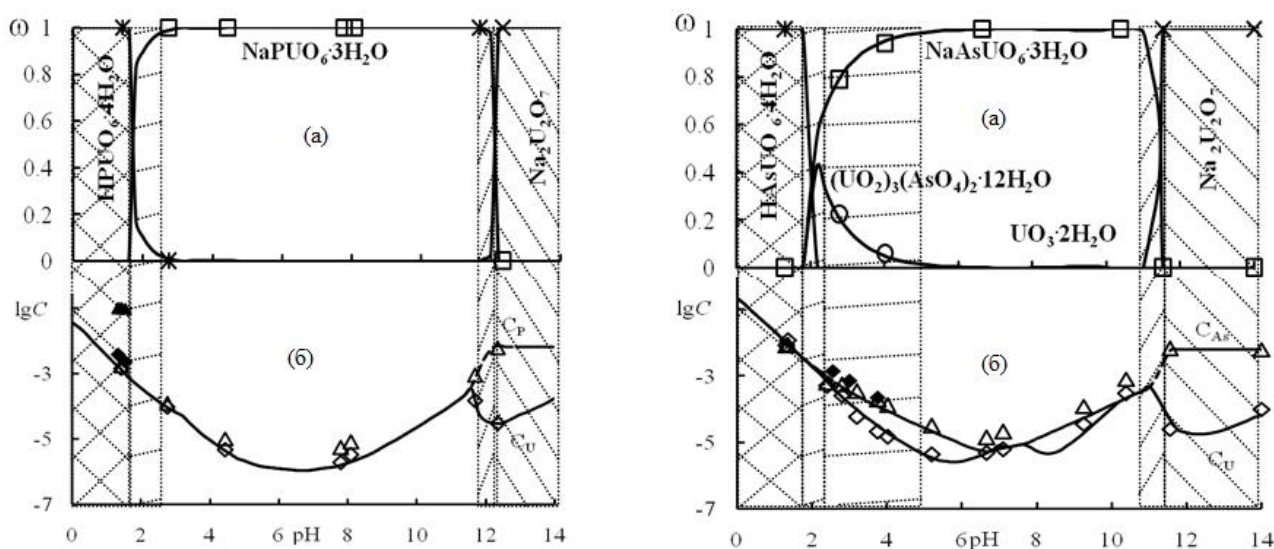


Рисунок 3. Состояние равновесной гетерогенной системы « $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O_{(к)}$ – водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); **(а)** Зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды ($\square$ – $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$, * – $HB^V UO_6 \cdot 4H_2O$, о – $(UO_2)_3(B^V O_4)_2 \cdot mH_2O$, $\times$ – уранат); **(б)** Зависимость концентраций U(VI) ($\diamond$, $\blacklozenge$, $\bullet$), B(V) (Δ , $\blacktriangle$) и A(k) ($\square$) в растворе от кислотности среды (черные точки на кривых растворимости относятся к литературным данным)

Растворимость соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , B^V – P, As) в водных растворах. Кислотность водного раствора также оказывает существенное влияние на концентрацию структурообразующих элементов и растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов в водных растворах. Качественный и количественный состав насыщенных водных растворов $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ хорошо согласуется с процессами конверсии. Расчетные кон-

центрационные кривые $U(VI)$ C_U , $P(V)$ C_P и $As(V)$ C_{As} в насыщенных водных растворах уранофосфатов и ураноарсенатов представлены на рис. 3 в сравнении с диаграммами состояния твердых фаз. На этом рисунке точками нанесены экспериментально определенные концентрации структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах. В интервале кислотности, в котором уранофосфаты и ураноарсенаты сохраняют состав и строение, концентрации $U(VI)$ совпадают с концентрациями $P(V)$ или $As(V)$ в пределах погрешности эксперимента. Концентрационные кривые C_U , C_P (C_{As}) и C_A в этих условиях полностью совместимы, что свидетельствует о конгруэнтном переходе всех структурообразующих элементов в раствор и согласуется с классическими химическими представлениями о растворении соединений. Образование в гетерогенных системах соединений вторичного происхождения даже в небольших количествах приводит к отклонению соотношения концентраций элементов от стехиометрического и расхождению концентрационных кривых $U(VI)$ и $B(V)$. При этом твердая фаза обогащается ураном, содержание которого в водном растворе становится заметно меньше, чем элемента $B(V)$. В щелочных средах при $pH > 11$, где происходит полное разрушение структуры уранофосфатов и ураноарсенатов, наблюдается наибольшая разница концентраций $U(VI)$ и $B(V)$. $P(V)$ и $As(V)$ в этих условиях полностью выщелачиваются в раствор, их концентрации достигают максимума и далее остаются неизменными. В кислых средах, где происходит конверсия $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ в $HB^V UO_6 \cdot nH_2O$, щелочной элемент также полностью переходит в раствор, его содержание в этих условиях остается постоянным и не зависит от кислотности среды. При этом концентрации U , P и As обусловлены растворимостью образующейся в кислой среде труднорастворимой урансодержащей кислоты.

В интервале гидролитической устойчивости исследуемых соединений концентрация $U(VI)$ и $B(V)$ изменяется на несколько порядков от 10^{-7} – 10^{-6} М в нейтральных средах до 10^{-3} – 10^{-2} М в кислых и щелочных растворах. При этом минимум растворимости всех соединений наблюдается в диапазоне pH 6–8.

Растворимость ураноарсенатов в 2–10 раз выше, чем соответствующих уранофосфатов. Растворимость как $A^I P UO_6 \cdot nH_2O$, так и $A^I As UO_6 \cdot nH_2O$ уменьшается в ряду: $Li > Na > K > NH_4 > Rb > Cs$.

Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , B^V – P, As). Гетерогенные реакции, сопровождающиеся растворением, разрушением структуры и конверсией исследуемых соединений, являются следствием сложных ионно-молекулярных взаимодействий различных форм структурообразующих элементов в водном растворе. Из рис. 4 видно, что в кислой среде в растворе преобладают катионные формы урана UO_2^{2+} , $P(V)$ и $As(V)$ при этом находятся в виде $H_3 B^V O_4^0$, что и обуславливает вхождение в структуру уранофосфата и ураноарсената гидратированных H^+ и образование кислот $HB^V UO_6 \cdot 4H_2O$. Обращает на себя внимание существование в слабокислой среде фосфатных и арсенатных комплексов уранила, которые при большой концентрации U и B^V вызывают образование фосфата и арсената уранила в твердой фазе. В слабокислых средах

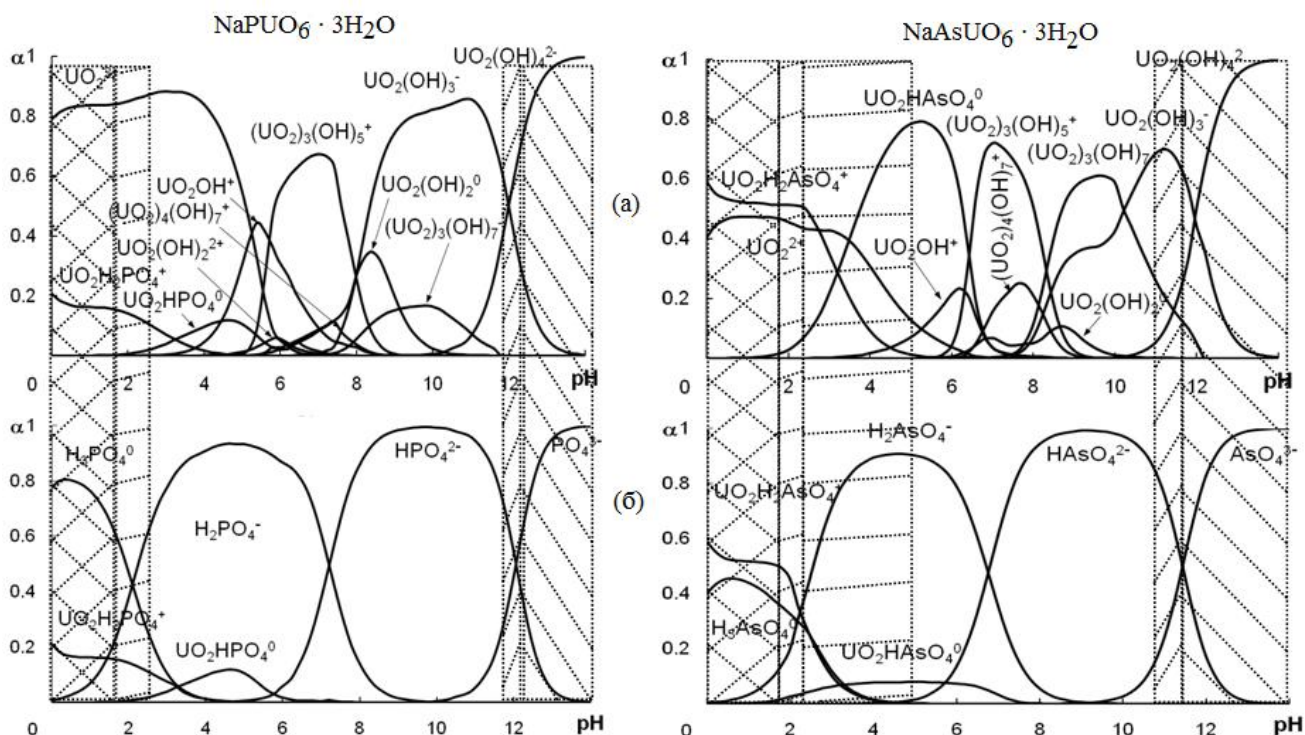


Рисунок 4. Диаграммы состояния U(VI) (а) и V(V) (б) в насыщенных водных растворах соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$

начинается гидролиз UO_2^{2+} , который приводит к появлению устойчивых гидроксокомплексов уранила различного состава и их преобладанию в нейтральных и щелочных растворах. Существование этих форм U(VI) является причиной образования труднорастворимых гидратированных оксидов урана (VI) и полиуранатов сложного состава. Преобладание в нейтральных средах наименее заряженных форм U(VI) и V(V) обеспечивает наименьшее воздействие электростатических сил на полярную структуру кристаллической фазы и обуславливает минимальную растворимость исследуемых соединений в этих условиях.

Исследование продуктов конверсии соединений $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , B^V – P, As)

Строение и свойства уранофосфорной и ураномышьяковой кислот состава $HB^V UO_6 \cdot 4H_2O$. Уранофосфорная и ураномышьяковая кислоты имеют слоистое строение, что является причиной конверсии $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ в $HB^V UO_6 \cdot nH_2O$ в кислых средах. В целом уранофосфорная кислота сохраняет состав и строение в растворах лишь при $pH < 3$, а ураномышьяковая кислота устойчива еще в более узком интервале при $pH < 1.8$. При увеличении pH соединения $HB^V UO_6 \cdot nH_2O$ конвертируют в менее растворимые фосфаты и арсенаты уранила состава $(UO_2)_3(B^V O_4)_2 \cdot nH_2O$.

Строение и свойства фосфатов и арсенатов уранила $(UO_2)_3(B^V O_4)_2 \cdot nH_2O$. В работе предложены методы синтеза и получены кристаллические фосфаты и арсенаты уранила состава $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $(UO_2)_3(PO_4)_2$, $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $(UO_2)_3(AsO_4)_2$. Рентгенографические, ИК спектроскопические и термогравиметрические исследования показали, что по принципам компоновки основных координационных полиэдров P, As и U данные соединения

относятся к многочисленному семейству производных урана (VI) со слоистым типом кристаллической решетки. Фосфаты и арсенаты уранила устойчивы в водных растворах в широком интервале кислотности. В кислых средах при pH 1.5–1.8 и ниже они конвертируют в $\text{H}_2\text{V}^{VI}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В щелочных средах (pH > 8.5) происходит их трансформация в $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Растворимость фосфатов и арсенатов уранила изменяется от 10^{-7} – 10^{-6} М в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах до 10^{-5} – 10^{-4} М в кислых растворах. Их растворимость соизмерима, а в некоторых случаях даже ниже растворимости исследуемых уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов. Это, по всей вероятности, наряду с подобием структуры, и является причиной частичной конверсии некоторых соединений $\text{A}^I\text{B}^V\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в $(\text{UO}_2)_3(\text{B}^V\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в слабокислых растворах.

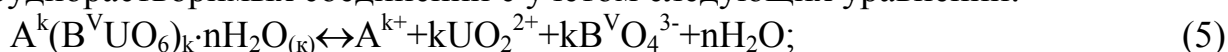
Строение и свойства гидратированных оксидов урана (VI). Разработаны методы синтеза, получены и исследованы гидратированные оксиды урана (VI) в виде скупита $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$, метаскупита $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидроксида уранила $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Установлены рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики полученных соединений, исследована их термическая устойчивость. Показано, что данные соединения содержат набор аналогичных элементов структуры в виде молекулярной H_2O , гидроксидных и уранильных групп, уран-кислородных полиэдров, различное сочетание которых является причиной многообразия химических форм существования $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Определены кислотно-основные интервалы существования ($4.5 < \text{pH} < 10.5$) и растворимость $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$. Минимальная растворимость наблюдается при pH около 8–9, где она ниже растворимости исследованных уранофосфатов и ураноарсенатов, что может приводить к образованию $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в гетерогенных водно-солевых системах этих соединений.

Строение и свойства уранатов щелочных элементов. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что уранаты щелочных элементов весьма разнообразны по составу, строению и свойствам. 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 Li, Na, K, Rb и Cs, наряду с координационными возможностями U(VI) и его высокой склонностью к образованию полимерных структур, весьма заметно отражается на различии в составе и строении кристаллических уранатов. В работе впервые синтезировано кристаллическое соединение $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получены экспериментальные данные, подтверждающие слоистое строение его кристаллической решетки, определены рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики.

Подводя итог исследованию соединений, которые образуются в качестве вторичных донных фаз в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов, можно отметить следующие закономерности. В структуре всех рассматриваемых соединений сохраняется слоистый мотив, что обеспечивает их последовательную обратимую конверсию друг в друга в зависимости от кислотности и состава водного раствора. Увеличение pH водного раствора приводит к конверсии соединений U(VI) в донной фазе в следующей последова-

тельности: $\text{HVB}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (\text{UO}_2)_3(\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{A}^{\text{I}}_{\text{x}}\text{U}_z\text{O}_{(0.5\text{x}+3\text{z})} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 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.

Количественная оценка равновесий в системе « $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ – водный раствор» (A^{I} – H, Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 ; B^{V} – P, As). По данным о растворимости уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов в водных растворах были рассчитаны произведения растворимости K_{S} исследуемых труднорастворимых соединений с учетом следующих уравнений:



$$K_{\text{S}} = a(\text{A}^{\text{k}+}) \cdot a(\text{UO}_2^{2+})^k \cdot a(\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-})^k. \quad (6)$$

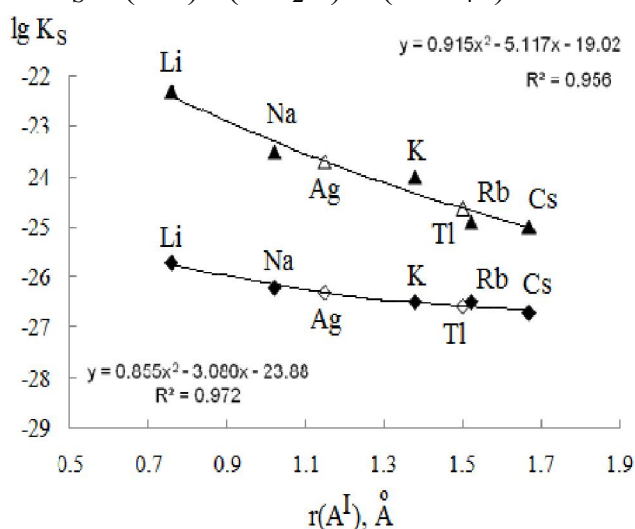


Рисунок 5. Зависимость $-\lg K_{\text{S}}$ от ионного радиуса для уранофосфатов (ромб) и ураноарсенатов (треугольник) состава $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

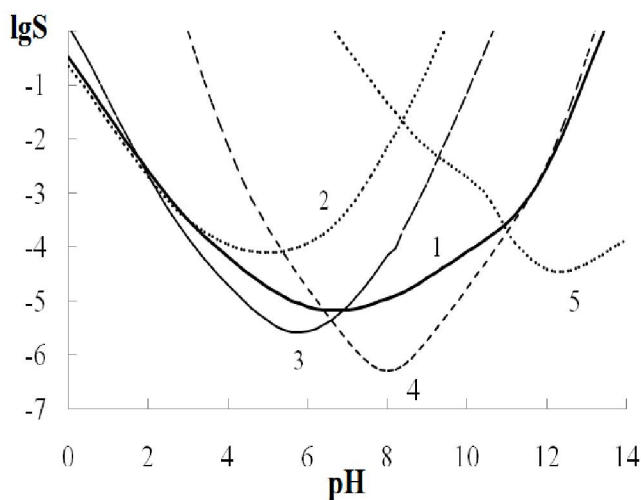


Рисунок 6. Расчетные кривые растворимости $\text{NaAsUO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (5)

Из рис. 5 видно, что значения K_{S} как уранофосфатов, так и ураноарсенатов монотонно уменьшаются с увеличением радиуса межслоевого атома, что позволяет прогнозировать константы $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, растворимость которых не изучена экспериментально. Значения K_{S} всех исследуемых уранофосфатов на несколько порядков ниже соответствующих ураноарсенатов.

Моделирование процессов растворения соединений урана в водных растворах при различных условиях, проведенное с помощью расчетных значений K_{S} , подтверждает сделанное ранее заключение о том, что конверсия уранофосфатов и ураноарсенатов является следствием образования в соответствующих условиях более устойчивых соединений с меньшей растворимостью (рис. 6).

Полученные значения K_{S} использованы для термодинамического описания гетерогенных водно-солевых систем, включающего расчет стандартных функций Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298)$ и растворения $\Delta_r G^\circ(298)$ уранофосфатов и ураноарсенатов одновалентных элементов и продуктов их конверсии.

Таблица 1. Константы равновесия реакций конверсии $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$

A^I, B^V	K	A^I	K	A^I	K	A^I	K
$A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O_{(к)} + H^+ + (4-n) H_2O \leftrightarrow A^+ + HB^V UO_6 \cdot 4H_2O_{(к)}$							
Li, P	$3.2 \cdot 10^{-1}$	Cs, P	$3.2 \cdot 10^{-2}$	Li, As	$5.0 \cdot 10^0$	Cs, As	$1.0 \cdot 10^{-2}$
Na, P	$1.0 \cdot 10^{-1}$	NH ₄ , P	$3.2 \cdot 10^{-1}$	Na, As	$3.2 \cdot 10^{-1}$	NH ₄ , As	$1.3 \cdot 10^{-2}$
K, P	$5.0 \cdot 10^{-2}$	Ag, P	$7.9 \cdot 10^{-2}$	K, As	$1.0 \cdot 10^{-1}$	Ag, As	$2.0 \cdot 10^{-1}$
Rb, P	$5.0 \cdot 10^{-2}$	Tl, P	$4.0 \cdot 10^{-2}$	Rb, As	$1.3 \cdot 10^{-2}$	Tl, As	$2.5 \cdot 10^{-2}$
$3A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O_{(к)} + (m-3n)H_2O + 2H^+ \leftrightarrow (UO_2)_3(B^V O_4)_2 \cdot mH_2O_{(к)} + 3A^+ + H_2B^V O_4^-$							
Li, P	$7.7 \cdot 10^{-8}$	Cs, P	$7.7 \cdot 10^{-11}$	Li, As	$4.6 \cdot 10^{-4}$	Cs, As	$3.6 \cdot 10^{-12}$
Na, P	$2.4 \cdot 10^{-9}$	NH ₄ , P	$7.7 \cdot 10^{-8}$	Na, As	$1.2 \cdot 10^{-7}$	NH ₄ , As	$7.3 \cdot 10^{-12}$
K, P	$3.1 \cdot 10^{-10}$	Ag, P	$1.2 \cdot 10^{-9}$	K, As	$3.6 \cdot 10^{-9}$	Ag, As	$2.9 \cdot 10^{-8}$
Rb, P	$3.1 \cdot 10^{-10}$	Tl, P	$1.5 \cdot 10^{-10}$	Rb, As	$7.3 \cdot 10^{-12}$	Tl, As	$5.8 \cdot 10^{-11}$
$A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O_{(к)} + OH^- \leftrightarrow UO_3 \cdot 2.25H_2O_{(к)} + A^+ + HB^V O_4^{2-} + (n-2.25)H_2O$							
Li, P	$1.8 \cdot 10^{-5}$	Cs, P	$1.8 \cdot 10^{-6}$	Li, As	$8.2 \cdot 10^{-3}$	Cs, As	$1.6 \cdot 10^{-5}$
Na, P	$5.8 \cdot 10^{-6}$	NH ₄ , P	$1.8 \cdot 10^{-5}$	Na, As	$5.2 \cdot 10^{-4}$	NH ₄ , As	$2.1 \cdot 10^{-5}$
K, P	$2.9 \cdot 10^{-6}$	Ag, P	$4.6 \cdot 10^{-6}$	K, As	$1.6 \cdot 10^{-4}$	Ag, As	$3.3 \cdot 10^{-4}$
Rb, P	$2.9 \cdot 10^{-6}$	Tl, P	$2.3 \cdot 10^{-6}$	Rb, As	$2.1 \cdot 10^{-5}$	Tl, As	$4.1 \cdot 10^{-5}$
$2A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O_{(к)} + 6OH^- \leftrightarrow A^I_2 U_2 O_7_{(к)} + 2B^V O_4^{3-} + (2n+3)H_2O$							
Na, P	$9.7 \cdot 10^3$			Na, As	$2.5 \cdot 10^9$		

Значения $\Delta_f G^0(298)$ всех исследуемых соединений положительны, что согласуется с их высокой химической устойчивостью и низкой растворимостью. Полученные $\Delta_f G^0(298)$ использованы для оценки термодинамических констант равновесия реакций конверсии (табл. 1).

Все расчетные константы согласуются с экспериментальными данными и подтверждают изложенные выше процессы конверсии уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов в водных растворах.

Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba; B^V – P, As) в водных растворах

Кисотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ (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. Исследуемые соединения сохраняют свою структуру при взаимодействии с водными растворами в широком интервале кислотности, который в целом соизмерим с интервалами существования уранофосфатов и ураноарсенатов щелочных элементов. В этой области pH $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ 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 согласуется со склонностью U(VI) к образованию в нейтральных средах димерных, тримерных и даже тетрамерных гидроксокомплексов.

Идентичное поведение уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных и щелочных элементов проявляется не только в близких интервалах существования в водных растворах, но и в аналогичных продуктах конверсии. В сильноокислых средах $H^+_{(aq)}$ вытесняют A^{2+} из межслоевого пространства в структуре $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$, что приводит к образованию $HB^VUO_6 \cdot nH_2O$.

Структура уранофосфатов и ураноарсенатов Mg, Ca, Sr и Ba, также как и соединений щелочных элементов, разрушается в сильнощелочных средах с образованием вторичных донных фаз, обогащенных ураном. Исследования показали, что в 0.1 моль/л растворе NaOH уранофосфаты и ураноарсенаты Sr и Ba разрушаются с образованием диуранатов $A^{II}U_2O_7$, тогда как в результате щелочного гидролиза солей Mg и Ca образуется $Na_2U_2O_7$. Некоторое разнообразие продуктов конверсии исследуемых соединений $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ обусловлено различной химической активностью щелочноземельных элементов. Так, Mg, имея наименьший среди рассматриваемых элементов радиус (0.72 Å) и наибольшую электроотрицательность, склонен к образованию соединений с типично ковалентными связями, проявляя тем самым сходство с d-переходными элементами. По этой причине в щелочных средах он осаждается из 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. Аналогичные свойства, выраженные в меньшей степени, характерны и для Ca. При этом большие по размерам атомы Sr (1.18 Å) и 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 конверсии в исследуемых гетерогенных системах подтверждают также и термодинамические расчеты, выполненные с использованием полученных нами констант.

Растворимость соединений $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (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 « $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O_{(к)}$ – водный раствор», концентрация урана и других структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах уранофосфатов и ураноарсенатов Mg, Ca, Sr и Ba в значительной мере определяется кислотностью среды. Это проявляется в совпадении концентраций U(VI) и 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 C_U в гетерогенных водно-солевых системах уранофосфатов и ураноарсенатов $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ изменяется от 10^{-7} – 10^{-5} М в нейтральных средах до 10^{-4} – 10^{-2} М в кислых и щелочных растворах. При этом также как и в гетерогенных системах « $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O_{(к)}$ –водный раствор», в растворах ура-

нофосфатов щелочноземельных элементов C_U 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 K_S соответствующих труднорастворимых соединений (рис. 7). 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 уранофосфатов и ураноарсенатов щелочноземельных элементов путем осаждения $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ 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. В первой серии экспериментов, предварительно синтезированные образцы достаточной

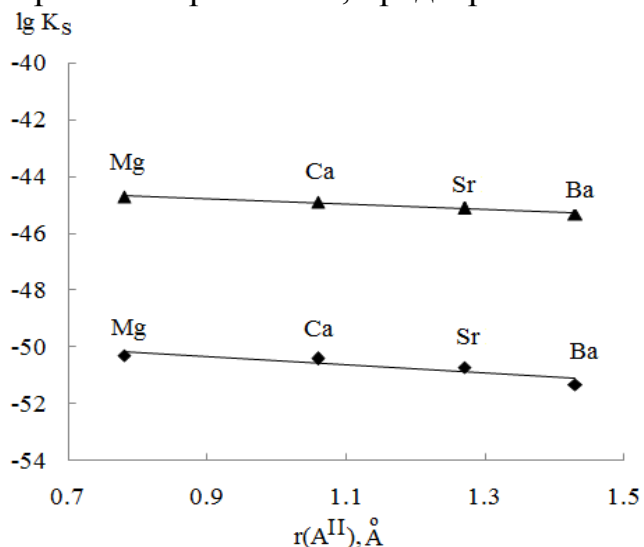


Рисунок 7. Зависимость $\lg K_S$ от ионного радиуса для уранофосфатов (ромб) и ураноарсенатов (треугольник) щелочноземельных элементов

степени чистоты и кристалличности заливали водными растворами и выдерживали до момента прекращения каких-либо изменений в системе, о чем судили по неизменности значений pH водных растворов в течение нескольких месяцев. Кислотность среды была выбрана в качестве первичного критерия установления равновесия, поскольку H^+ участвуют во всех реакциях, протекающих в исследуемых гетерогенных системах, и постоянство pH может свидетельствовать о наступлении равновесного состояния.

Во второй серии экспериментов равновесную систему получали путем сливания водных растворов $UO_2(NO_3)_2$, $H_3B^VO_4$, $A^{II}(NO_3)_2$, $HClO_4/NaOH$ и осаждения соответствующих уранофосфатов или ураноарсенатов. В этом случае также контролировали значение pH водных растворов в течение длительного периода времени. 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 растворимости исследуемых соеди-

нений. Значения K_s уранофосфатов щелочноземельных элементов, так же как и в случае их щелочных аналогов, на несколько порядков ниже соответствующих ураноарсенатов (рис. 7). 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 производных щелочноземельных элементов эта зависимость выражена гораздо в меньшей степени.

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

Кисотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb$; $B^V - P, As$) в водных растворах. В целом поведение уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов в водных растворах идентично поведению изученных ранее производных щелочных и щелочноземельных элементов. Это проявляется в аналогичном характере влияния различных факторов на устойчивость исследуемых соединений и обусловлено структурным и функциональным подобием всех кристаллических фаз состава $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ и $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$. Наиболее существенное влияние на состояние уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов в водных растворах, также как и изученных ранее соединений, оказывает кислотность водной среды. Рассматриваемые в этом разделе $A^{II}(B^V UO_6)_2 \cdot nH_2O$ 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. За пределами указанного интервала кислотности структура уранофосфатов и ураноарсенатов разрушается и в твердой фазе образуются различные соединения вторичного происхождения, природа которых в значительной степени определяется кислотностью водного раствора. В кислых средах уранофосфаты и ураноарсенаты d-переходных элементов конвертирует в уранофосфорную или ураномышьяковую кислоты.

В щелочных средах уранофосфаты и ураноарсенаты 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 гидроксокомплексов в водных растворах и осаждению их в виде труднорастворимых соединений. Большое разнообразие и малая изученность соединений U(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 $C(NaOH) > 0.1$ М образуется хорошо сформированная кристаллическая фаза $Na_2U_2O_7$ и гидроксиды $A^{II}(OH)_2$. Конверсия соединений в этих ус-

ловиях также обусловлена образованием менее растворимых соединений и подтверждена термодинамическими расчетами.

Исследование продуктов конверсии соединений $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; B^V – P, As). Среди продуктов конверсии соединений $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ 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. В данной работе, впервые синтезирован ряд соединений состава $A^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$, где A^{II} – Cd, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Mg. Показано, что они являются полными кристаллографическими аналогами. Установлено, что фактором, определяющим возможность получения соединений данного состава и строения, являются размерные параметры $A(II)$ в виде радиусов атомов. Определены рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики. Получены экспериментальные данные, подтверждающие слоистое строение их кристаллических решеток.

Растворимость соединений $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb; B^V – P, As) в водных растворах. Концентрации U(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 определяется 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. При этом содержание B(V) в равновесном растворе соответствует его количеству в исходном соединении $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$, а концентрация U(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 уранофосфатов и ураноарсенатов d-переходных элементов S изменяется в широком диапазоне от 10^{-7} М в нейтральных растворах до 10^{-3} М в кислых средах. 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. Несущественное влияние природы d-переходного элемента на химическую устойчивость уранофосфатов и ураноарсенатов проявляется в близости значений произведений растворимости K_S внутри рядов соединений $A^{II}(PUO_6)_2 \cdot nH_2O$ и $A^{II}(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (табл. 2).

Таблица 2. Произведения растворимости $A^{II}(B^VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)

соединение	$-\lg K_s$	соединение	$-\lg K_s$
$Mn(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	50.2 ± 0.4	$Mn(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$	45.1 ± 0.4
$Fe(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	49.5 ± 0.8	$Fe(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$	45.2 ± 0.8
$Co(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	49.1 ± 0.4	$Co(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$	45.5 ± 0.4
$Ni(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	49.3 ± 0.4	$Ni(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$	45.6 ± 0.4
$Cu(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	48.9 ± 0.4	$Cu(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$	45.0 ± 0.4
$Zn(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	49.3 ± 0.4	$Zn(AsUO_6)_2 \cdot 12H_2O$	45.1 ± 0.4
$Cd(PUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	49.9 ± 0.5	$Cd(AsUO_6)_2 \cdot 10H_2O$	45.4 ± 0.5
$Pb(PUO_6)_2 \cdot 8H_2O$	50.3 ± 0.3	$Pb(AsUO_6)_2 \cdot 8H_2O$	46.3 ± 0.3

Состояние уранофосфатов и ураноарсенатов состава $A^{III}(B^VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ (A^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B^V – P, As) в водных растворах

Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{III}(B^VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ (A^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B^V – P, As) в водных растворах. Кислотно-основные интервалы, в которых соединения $A^{III}(B^VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ 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 pH от 1–1.5 до 9–10. При этом наблюдается установленная ранее закономерность, проявляющаяся в большей устойчивости уранофосфатов по сравнению с ураноарсенатами. 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 $H_2B^VUO_6 \cdot 4H_2O$.

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 различного состава и разной степени кристалличности. В равновесии с сильнощелочными растворами в 0.1 М NaOH и при больших концентрациях щелочи кристаллизуется хорошо воспроизводимая фаза $Na_2U_2O_7$ и $A^{III}(OH)_3$.

Исследование продуктов конверсии соединений $A^{III}(B^VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ (A^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; B^V – P, As). В данной работе впервые получены индивидуальные кристаллические фазы полиуранатов редкоземельных элементов и проведено их рентгенографическое, ИК спектроскопическое и термогравиметрическое исследование. Все полученные соединения можно разделить на две группы в соответствии с размерными параметрами атомов A^{III} . В первой группе соединений $A^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (A^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm) реализуется слоистый мотив структуры. Вторая группа поли-

уранатов $A^{III}U_2O_{7.5}$ ($A^{III} - Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) характеризуется каркасным строением, устойчивым в широком интервале температур.

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. Наиболее существенное влияние на концентрацию урана и других структурообразующих элементов в гетерогенных водно-солевых системах исследуемых соединений также оказывает кислотность водного раствора. В целом закономерности изменения C_U , C_B и C_A идентичны тем, 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 $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$.

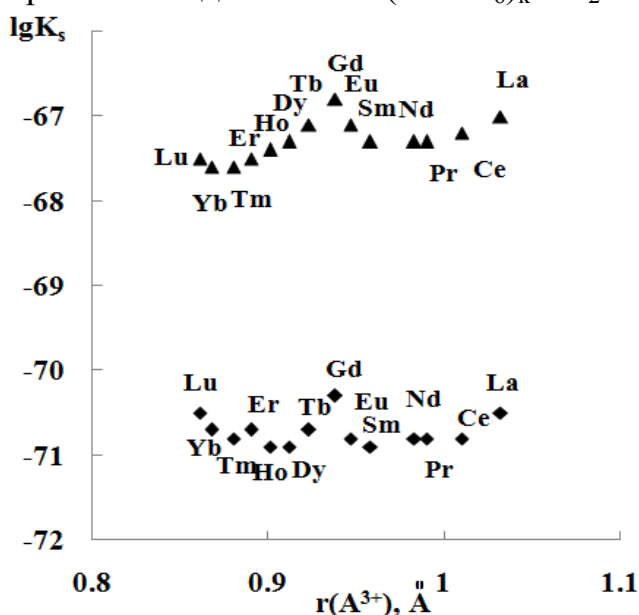


Рисунок 8. Зависимость $\lg K_s$ от ионного радиуса для уранофосфатов (ромб) и ураноарсенатов (треугольник) редкоземельных элементов

В зависимости от природы межслоевого атома растворимость $A^{III}(B^V UO_6)_3 \cdot nH_2O$ мало изменяется и при pH 7 для уранофосфатов она варьирует в интервале $(4.7-7.7) \cdot 10^{-8}$ М, а для ураноарсенатов $(1.1-1.5) \cdot 10^{-7}$ М.

Значения K_s соединений фосфора на несколько порядков меньше, чем соединений мышьяка с аналогичным видом A^{III} , что согласуется с большей устойчивостью уранофосфатов. Зависимость $\lg K_s$ от $r(A^{3+})$ имеет вид типичный для большинства соединений редкоземельных элементов с характерным гадолиниевым изломом (рис. 8).

Глава 4. Состояние уранованадатов в насыщенных водных растворах

Особенности формирования и строение уранованадатов

Влияние размерного параметра A^{k+} на формирование структуры уранованадатов $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$. Уранованадаты являются формульными аналогами в широком диапазоне ионных радиусов A^k . Наиболее значителен этот диапазон для щелочных элементов от 0.76 Å для Li^+ до 1.67 Å для Cs^+ и он включает величины ионных радиусов практически всех катинообразующих элементов Периодической системы. С точки зрения размерных параметров это делает возможным получение уранованадатов, включающих в единое семейство любые по величине катионные формы межслоевых атомов A^k . Вместе с тем, наши попытки получить уранованадат Be аналогичного состава (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^k . В то же время, синтез уранованадата Al (0.535 Å), для которого октаэдрическая координация A^k возможна ($r(Al^{3+})/r(O^{2-})=0.40$), завершился полу-

чением соединения $\text{Al}(\text{OH})(\text{VUO}_6)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – синтетического аналога известного минерала вануралита. Таким образом, диапазон допустимых значений ионных радиусов A^k в области максимальных значений не имеет ограничений, а нижняя граница диапазона расположена между $r(\text{Al}^{3+})=0.535 \text{ \AA}$ и $r(\text{Li}^+)=0.76 \text{ \AA}$.

Роль межслоевых атомов и молекул воды в формировании структуры уранованадатов $A^k(\text{B}^V\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В соответствии с результатами рентгенографического и ИК спектроскопического исследования все уранованадаты состава $A^k(\text{B}^V\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются формульными и функциональными аналогами и имеют одинаковую компоновку слоёв $[\text{VUO}_6]_{2\infty}^{\delta-}$, состоящих из полиэдров VO_5 и UO_7 . Причина межгрупповых различий и внутригруппового подобия в строении уранованадатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов обусловлена спецификой взаимодействия межслоевых атомов A^k с элементами структуры и их координационными возможностями. Характерной особенностью уранованадатов щелочных элементов является отсутствие в их составе молекулярной H_2O , 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 $A^I-\text{O}$, межслоевые атомы реализуют свои координационные возможности за счёт атомов кислорода слоя. При этом роль молекулярной H_2O как компенсатора координационной ёмкости A^I остаётся незначительной. Только в случае Li возрастание ковалентной составляющей и направленности связи Li – O приводит к включению в его координационное окружение молекулярной H_2O . Уранованадаты других щелочных элементов получены нами в виде кристаллических, но безводных соединений.

В отличие от уранованадатов щелочных элементов производные щелочноземельных, d-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+} . Существенно более ковалентный характер связей $A^k-\text{O}$ определяет необходимость участия молекул H_2O в формировании координационных полиэдров межслоевых атомов. Даже частичное удаление из состава уранованадатов A^{II} и A^{III} молекул H_2O 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 00ℓ .

Состояние уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов в водных растворах

Кисотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A^k - \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba}$) в водных растворах. В целом поведение уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов в водных растворах подчиняется тем же закономерностям, что и аналогичные соединения Р и As. Это выражается в существенном влиянии кислотности среды на состояние исследуемых гетерогенных водно-солевых систем.

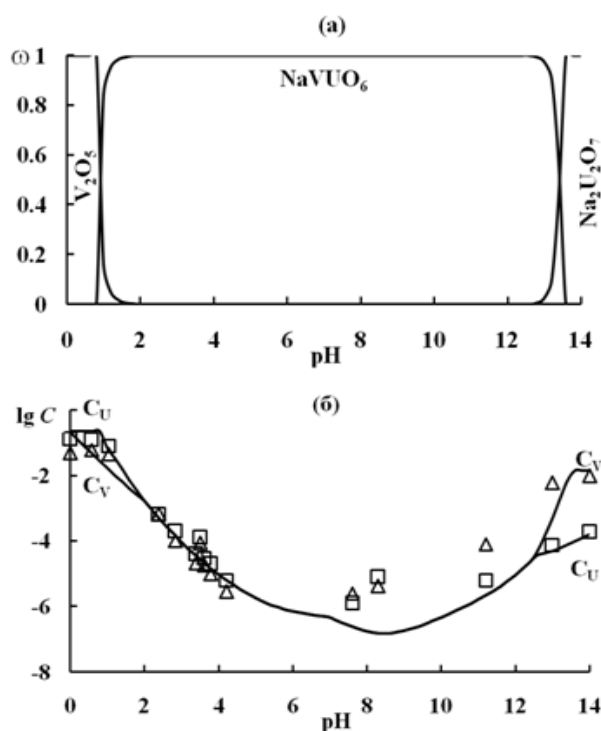


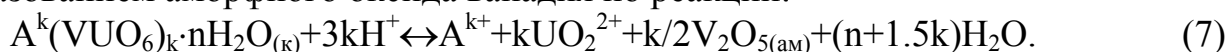
Рисунок 9. Состояние равновесной системы « $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O_{(к)}$ –водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); **(а)** Зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды; **(б)** Зависимость концентраций U(VI) (квадрат) и V(V) (треугольник) в растворе от кислотности среды

Значение pH равновесного водного раствора в значительной степени определяет состав и строение соединений в твердой фазе, растворимость уранованадатов, ионно-молекулярные формы существования U(VI), V(V), щелочных и щелочноземельных элементов в водном растворе. В тоже время вхождение атомов V в состав слоев и те структурные изменения, которые при этом происходят, оказывают стабилизирующее воздействие на устойчивость трехмерной решетки $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$ (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 кислотном-основном интервале, они проявляют значительно большую химическую устойчивость по сравнению с соединениями P и As. Интервалы существования уранована-

датов в водных растворах на несколько единиц pH больше, чем аналогичных уранофосфатов и, тем более, ураноарсенатов (рис. 9).

Устойчивость исследуемых соединений V в рядах щелочных и щелочноземельных элементов, также как и в случае $A^k(PUO_6)_k \cdot nH_2O$ и $A^k(AsUO_6)_k \cdot nH_2O$, возрастает с увеличением радиуса межслоевого атома. Это проявляется в увеличении кислотного-основных интервалов существования исследуемых соединений в следующем направлении: $Li < Na < K < Rb < Cs$ и $Mg < Ca < Sr < Ba$.

В кислых средах при $pH < 1-2$ в равновесии с водным раствором находится аморфная фаза. Исследование этой фазы методом рентгенофлуоресцентного анализа показало отсутствие в ней значительных количеств U и A^k . Это дало нам основание считать, что в кислых средах уранованадаты разрушаются с образованием аморфного оксида ванадия по реакции:



В пользу этой реакции свидетельствуют и литературные данные о низкой растворимости V_2O_5 в рассматриваемых условиях. В качестве иллюстрации на рис. 10 представлены кривые растворимости $NaVUO_6$ и $V_2O_5 \cdot H_2O$. Из этого рисунка видно, что растворимость $V_2O_{5(ам)}$ в кислых средах ниже, чем прогнозируемая растворимость уранованадатов. Это и обуславливает протекание конверсии. Возможность образования $V_2O_{5(ам)}$ в исследуемых гетерогенных системах под-

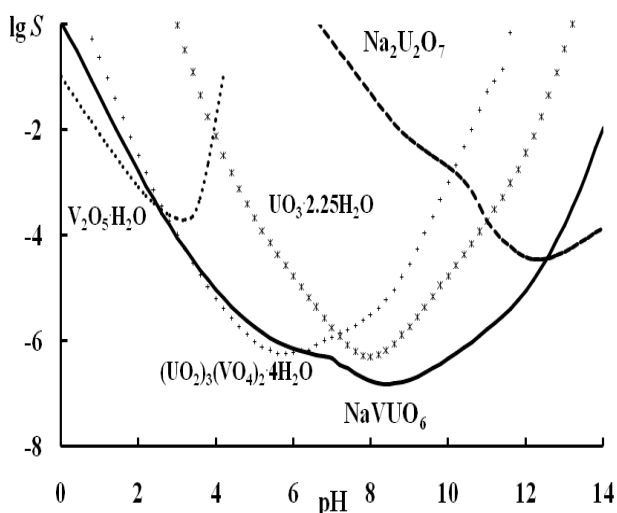


Рисунок 10. Расчетные кривые растворимости NaVVO_6 , $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$, NaU_2O_7 (расчет проведен без учета конверсии)

тверждается и термодинамическими расчетами (табл. 3).

В щелочных средах уранованадаты $\text{A}^{\text{I}}\text{VVO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{A}^{\text{II}}(\text{VVO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ конвертируют, также как и аналогичные соединения Р и As, в уранаты. Однако, в отличие от уранофосфатов и ураноарсенатов, для уранованадатных систем не характерно большое разнообразие продуктов конверсии в этих условиях. В исследуемых системах $\text{A}^{\text{k}}(\text{VVO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH} > 11$ –13 идентифицированы хорошо воспроизводимые кристаллические фазы $\text{A}^{\text{I}}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{U}_2\text{O}_7$.

Таблица 3. Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакций ($\Delta_r G^\circ$, кДж/моль) конверсии соединений $\text{A}^{\text{k}}(\text{VVO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Соединение	K	$\Delta_r G^\circ$	Соединение	K	$\Delta_r G^\circ$
$2\text{A}^{\text{I}}\text{VVO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{A}^{2+} + 2\text{UO}_2^{2+} + \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} + (2n+2)\text{H}_2\text{O}$ $\text{A}^{\text{II}}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{A}^{2+} + 2\text{UO}_2^{2+} + \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} + 7\text{H}_2\text{O}$					
$\text{LiVVO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$8.7 \cdot 10^3$	-22.5	TlVVO_6	$1.6 \cdot 10^{-8}$	44.5
NaVVO_6	$2.4 \cdot 10^0$	-2.2	$\text{Mg}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$2.3 \cdot 10^5$	-30.6
KVVO_6	$3.3 \cdot 10^{-2}$	8.4	$\text{Ca}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$4.1 \cdot 10^3$	-20.6
RbVVO_6	$1.7 \cdot 10^{-4}$	21.6	$\text{Sr}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$3.8 \cdot 10^2$	-14.7
CsVVO_6	$2.9 \cdot 10^{-6}$	31.6	$\text{Ba}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$3.7 \cdot 10^0$	-3.3
$3\text{A}^{\text{I}}\text{VVO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + 3\text{A}^{2+} + \text{VO}_2^{2+} + (3n-2)\text{H}_2\text{O}$ $3\text{A}^{\text{II}}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow 2(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + 3\text{A}^{2+} + 2\text{VO}_2^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$					
$\text{LiVVO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	9.2	TlVVO_6	$6.1 \cdot 10^{-20}$	109.6
NaVVO_6	$1.1 \cdot 10^{-7}$	39.7	$\text{Mg}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$1.2 \cdot 10^1$	-6.1
KVVO_6	$1.8 \cdot 10^{-10}$	55.5	$\text{Ca}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	24.0
RbVVO_6	$6.5 \cdot 10^{-14}$	75.3	$\text{Sr}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$5.1 \cdot 10^{-8}$	41.6
CsVVO_6	$1.5 \cdot 10^{-16}$	90.3	$\text{Ba}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$4.7 \cdot 10^{-14}$	76.0
$\text{A}^{\text{I}}\text{VVO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + (2.25-n)\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + \text{A}^{2+} + \text{HVO}_4^{2-}$ $\text{A}^{\text{II}}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} + \text{A}^{2+} + 2\text{HVO}_4^{2-} + 0.5\text{H}_2\text{O}$					
$\text{LiVVO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	33.5	TlVVO_6	$1.8 \cdot 10^{-12}$	67.0
NaVVO_6	$2.2 \cdot 10^{-8}$	43.7	$\text{Mg}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$4.8 \cdot 10^{-11}$	58.9
KVVO_6	$2.6 \cdot 10^{-9}$	49.0	$\text{Ca}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$8.4 \cdot 10^{-13}$	68.9
RbVVO_6	$1.9 \cdot 10^{-10}$	55.6	$\text{Sr}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$7.9 \cdot 10^{-14}$	74.8
CsVVO_6	$2.4 \cdot 10^{-11}$	60.6	$\text{Ba}(\text{VVO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$7.7 \cdot 10^{-16}$	86.3

Различие в поведении уранованадатов и соединений $\text{A}^{\text{k}}(\text{B}^{\text{V}}\text{VO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, позиции B^{V} в которых занимают атомы Р и As, заключается еще и в образовании в уранофосфатных и ураноарсенатных системах таких вторичных донных фаз, как $(\text{UO}_2)_3(\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Подобные соединения не обнаружены при исследовании гетерогенных водно-солевых систем уранованадатов. Невоз-

мжность их образования в исследуемых системах подтверждают и термодинамические расчеты (табл. 3).

Синтез, строение и свойства ванадата уранила состава $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Предложена методика синтеза и получен ортованадат уранила состава $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Методами рентгенографии, ИК спектроскопии и термогравиметрии исследовано его строение и состояние в водных растворах. Показано, что по форме и принципам компоновки координационных полиэдров V и U 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 $A^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, координационным полиэдром V в которых является квадратная пирамида VO_5 , в структуре слоя $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ванадий образует не типичный для него тетраэдр VO_4 . Такое различие в строении является причиной несколько меньшей устойчивости ванадата уранила по сравнению с уранованадатами и объясняет отсутствие $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в равновесных гетерогенных системах $A^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Растворимость соединений $A^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A^k – Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba) в водных растворах. Концентрация U(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 (рис. 9). Это выражается в стехиометрическом соотношении U(VI), V(V) и $A(k)$ в водном растворе в интервале устойчивости соединений $A^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и в нарушении этого соотношения за пределами интервалов их существования. Аналогия уранованадатов, уранофосфатов и ураноарсенатов проявляется и в характере изменения их растворимости в зависимости от кислотности и даже в ионно-молекулярном составе насыщенных растворов.

Растворимость уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов, также как и аналогичных производных P и As, минимальна в нейтральных средах. При этом в данных условиях она, как правило, ниже, чем растворимость уранофосфатов и ураноарсенатов в 2–50 раз. В воде растворимость уранованадатов составляет 10^{-8} – 10^{-6} М в зависимости от природы A^k . Увеличение и уменьшение кислотности приводит к резкому возрастанию растворимости исследуемых соединений на несколько порядков до 10^{-4} – 10^{-2} М в сильноокислых и сильнощелочных растворах (рис. 9). Произведения растворимости исследуемых соединений уменьшаются с увеличением радиуса межслоевого атома.

Состояние уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах

Кисотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (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 соединения P и As, характеризуются несколько меньшими кислотно-основными интервалами су-

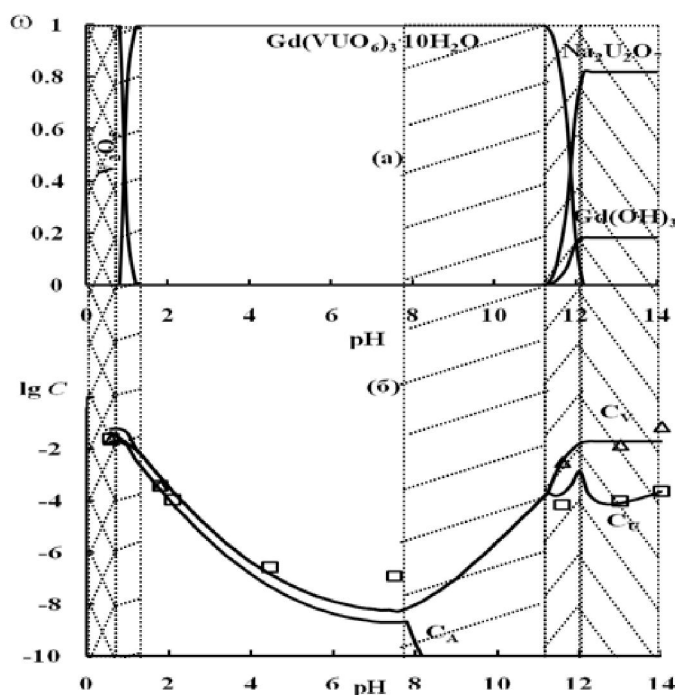


Рисунок 11. Состояние равновесной системы « $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O_{(к)}$ –водный раствор» (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки); (а) Зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды; (б) Зависимость концентраций U(VI) (квадрат) и V(V) (треугольник) в растворе от кислотности среды

существования, чем аналогичные производные щелочных и щелочно-земельных элементов. Эта разница может достигать двух и более единиц pH. 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 pH 1–2 до 11–12. При этом внутри каждого ряда соединений, как $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$, так и $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$, интервалы устойчивости изменяются несущественно в зависимости от природы межслоевого атома. Такая же закономерность характерна для

уранофосфатов и ураноарсенатов соответствующих элементов. Она обусловлена близостью кристаллографических характеристик межслоевых атомов и наибольшим подобием строения соединений $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ и $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ внутри каждого ряда.

За пределами указанных интервалов устойчивости структура уранованадатов d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах разрушается. Из рис. 11 видно, что также как уранованадаты щелочных и щелочноземельных элементов, исследуемые в данном разделе соединения, в кислых средах конвертируют в $V_2O_{5(ам)}$.

В отличие от производных щелочных и щелочноземельных элементов, уранованадаты d-переходных и редкоземельных элементов, также как и аналогичные соединения Р и As, в щелочных средах конвертируют в смесь $A^k(OH)_k$ и $Na_2U_2O_7$. При этом процесс конверсии начинается уже в слабощелочных растворах, где растворимость соответствующих $A^k(OH)_k$ заметно ниже, чем исследуемых уранованадатов. Поскольку растворимость обоих соединений в этих условиях несущественна, то и массовая доля образующегося гидроксида невелика (рис. 11). Конверсия становится заметной лишь в более щелочных растворах и приводит к полному разрушению структуры уранованадатов при pH 11 и выше. Термодинамическая оценка

процесса конверсии исследуемых соединений также свидетельствует о самопроизвольном протекании реакции конверсии в щелочной среде.

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. U(VI) и другие структурообразующие элементы переходят в водный раствор в стехиометрическом соотношении в широком интервале кислотности. Это свидетельствует о конгруэнтном растворении соединений и

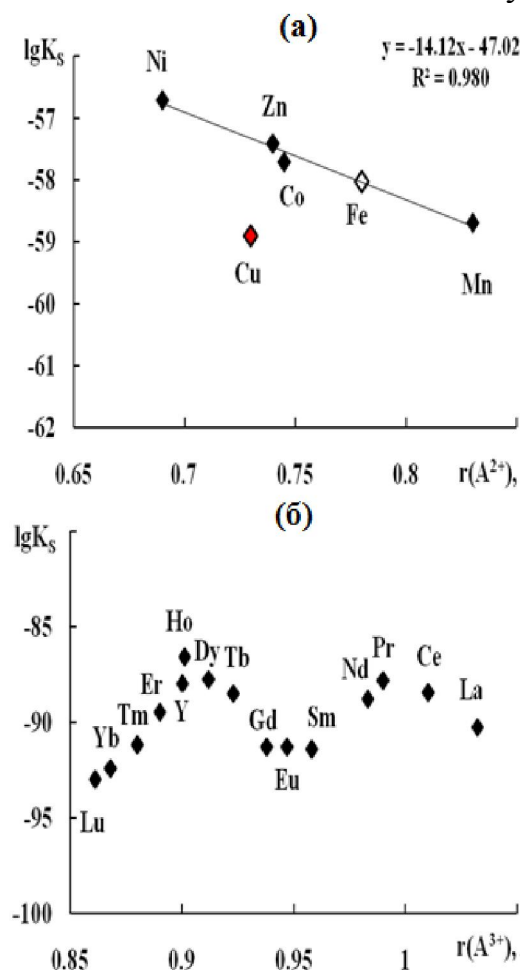


Рисунок 12. Зависимость $\lg K_s$ от ионного радиуса A^k для соединений $A^k(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$

согласуется с устойчивостью структуры уранованадатов в установленных интервалах кислотности. Растворимость уранованадатов, также как исследованных ранее соединений Р и As, минимальна в нейтральных растворах и увеличивается на несколько порядков в кислых и щелочных средах (рис. 11). 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 $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot nH_2O$. При одинаковых условиях значения S уранованадатов на 1–2 порядка ниже, чем уранофосфатов и ураноарсенатов с аналогичным A^k . Растворимость исследуемых соединений также меньше по сравнению с растворимостью уранованадатов щелочных и щелочноземельных элементов.

В ряду соединений d-переходных элементов наблюдается тенденция уменьшения значений K_s с увеличением радиуса A^{II} (рис. 12). Аналогичная зависимость для $A^{III}(VUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ имеет вид типичный для многих соединений лантаноидов.

Глава 5. Состояние ураносиликатов и ураногерманатов в насыщенных водных растворах

Особенности формирования и строение ураносиликатов и ураногерманатов

Ураносиликаты и ураногерманаты состава $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 ; B^{IV} – Si, Ge). Характерной особенностью ураносиликатов и ураногерманатов щелочных элементов является предельно низкое количество молекулярной H_2O , независящее от размеров A^I . Аналогичная закономерность имеет место в рядах $A^k(B^VUO_6)_k \cdot nH_2O$ (B^V – P, As, V) и является следствием

сферически симметричного силового поля A^+ , не требующего строгой направленности связей.

Ураносиликаты и ураногерманаты щелочных элементов имеют слоистое строение и независимо от гидратного числа являются полными кристаллографическими и функциональными аналогами, о чем свидетельствуют результаты рентгенографического и ИК спектроскопического исследования. Наличие интенсивных полос в области $850\text{--}820\text{ см}^{-1}$ указывает на образование ураном в пентагональных бипирамидах UO_7 двух аксиально укороченных связей $O\cdots U\cdots O$ повышенной кратности. Расщепление полос $\nu(B^{IV}O_4)$ и $\delta(B^{IV}O_4)$ в ИК спектрах $A^{II}HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ является следствием низкой симметрии полиэдров Si и Ge. Наличие полос в области частот $3300\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ и $1390\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о валентных и деформационных колебаниях OH-группы в тетраэдрах Si и Ge. Полосы поглощения в области $1650\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ соответствуют $\delta(H_2O)$ и указывают на молекулярную форму ее нахождения в кристаллической структуре соединений. Широкие полосы $\nu(H_2O)$ в области $3540\text{--}3390\text{ см}^{-1}$ позволяют судить о наличии разветвленной сети водородных связей.

Выраженное формульное, рентгенографическое и функциональное подобие производных щелочных элементов в группах ураносиликатов и ураногерманатов характерно для весьма широкого интервала ионных радиусов межслоевых атомов от $0.76\text{ \AA}$ (Li^+) до $1.67\text{ \AA}$ (Cs^+), что с точки зрения размерных параметров, делает возможным получение ураносиликатов и ураногерманатов с любыми большими по размерам катионными формами межслоевых атомов.

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 Mg, Ca, Sr и Ba состава $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ аналогичны производным щелочных элементов по рентгенографическим характеристикам и структуре слоев $[HB^{IV}UO_6]_{2\infty}^{\delta-}$, включающих близкие по локальной симметрии полиэдры Si, Ge и U. Однако соединения $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ в отличие от производных щелочных элементов являются полигидратами. В целом значительно большее количество молекулярной воды в составе $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ по сравнению с производными щелочных элементов связано с большей энергией гидратации A^{2+} и со значительно более ковалентным характером связи $A^{II} - O$.

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 U(VI) с Si(IV) и Ge(IV), имеющие в своем составе атомы Mn, Co, Ni, Cu и Zn, формируются в виде гексагидратов. Они являются фазовыми аналогами и рентгенографические характеристики соединений внутри каждого ряда $A^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot nH_2O$ и $A^{II}(HGeUO_6)_2 \cdot nH_2O$ близки по положению максимумов отражения и их относительной интенсивности. Наличие валентных и деформационных колебаний ортосиликатного или ортогерманатного тетраэдра, гидроксогруппы, уранильной группы и мо-

лекулы воды подтверждают подобие производных d-переходных элементов с рассмотренными ранее $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ и $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$.

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 $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ (B^{IV} – Si, Ge) нами было установлено, что могут быть получены лишь производные, для которых $r(A^{III}) \geq 0.9$ Å. Этому критерию удовлетворяют Y, La и Ln. Меньшие по размерам Ga, In, Sc в связи с высоким ионным потенциалом образуют весьма прочные гидроксокомплексы и не принимают участия в образовании $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$, уступая место кон-

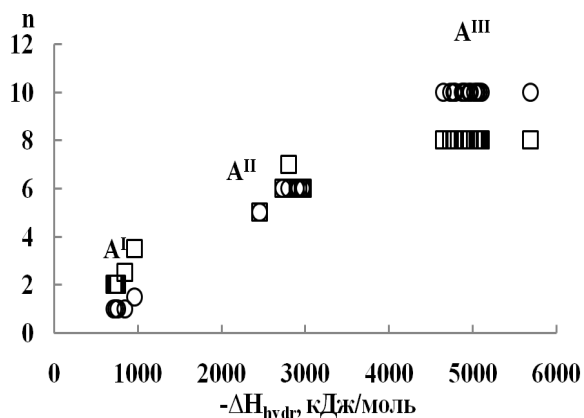


Рисунок 13. Зависимость гидратного числа соединений $A^k(HSiUO_6)_k \cdot nH_2O$ (круг) и $A^k(HGeUO_6)_k \cdot nH_2O$ (квадрат) от $\Delta H_{hydr} A^{k+}$

окисления +1 и +2. Максимальное количество молекулярной H_2O в структуре ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов объясняется увеличением энергии гидратации в ряду $A^+ - A^{2+} - A^{3+}$ (рис. 13).

Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 ; B^V – Si, Ge) в водных растворах

Кинетика растворения и равновесие в системе « $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O_{(к)}$ – водный раствор». При изучении гетерогенных водно-солевых систем важным является контроль их состояния во времени. 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 H^+ 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 водно-солевых систем соединений урана обсуждалась на примере уранофосфатов и ураноарсенатов. 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.

Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , B^V – Si, Ge) в водных растворах. Ураносиликаты и ураногерманаты в водных растворах, также как и

другие соединения U(VI), сохраняют свою структуру в ограниченном интервале кислотности. Кисотно-основные интервалы существования исследуемых соединений в равновесии с водными растворами варьируют от pH 3–6 до 11–14 в зависимости от вида межслоевого атома (рис. 14). Устойчивость соединений обоих рядов сначала возрастает в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$, а затем вновь уменьшается при переходе от производных калия к производным цезия $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. В целом интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов соизмеримы или несколько больше, чем исследованных ранее уранофосфатов и ураноарсенатов. Однако эти интервалы для $\text{A}^{\text{I}}\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ смещены в область больших значений pH на 1–2 единицы по сравнению с $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

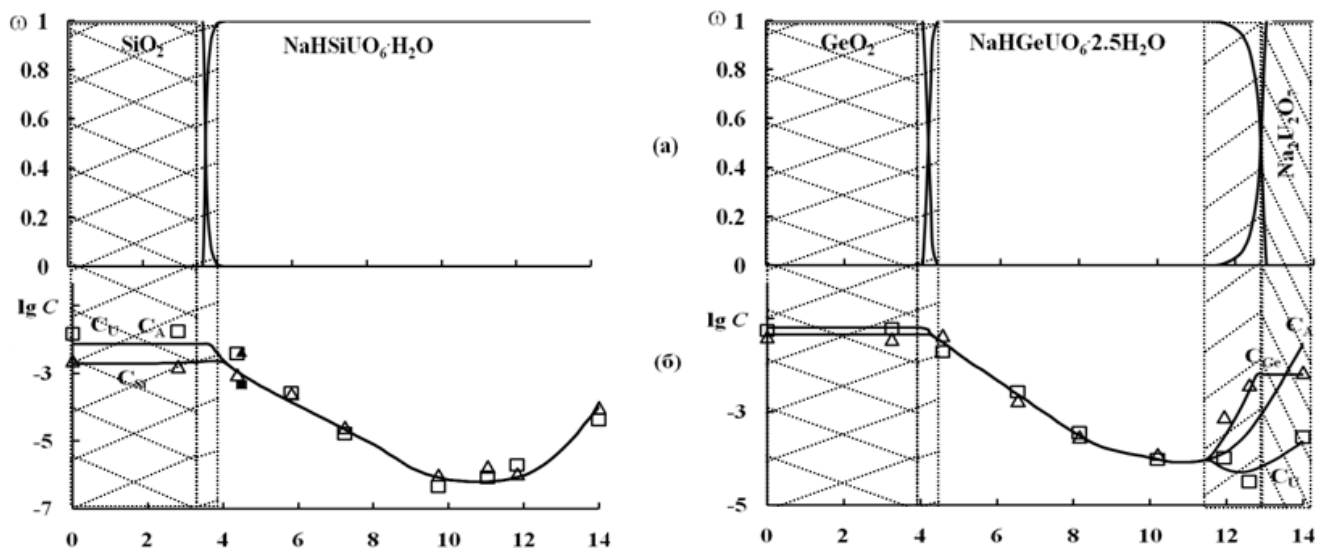


Рисунок 14. Состояние равновесной гетерогенной системы « $\text{A}^{\text{I}}\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ –водный раствор» (расчетные кривые–сплошные линии, экспериментальные значения–точки); (а) Зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды; (б) Зависимость концентраций U(VI) ($\square$, $\blacksquare$) и B(V) (Δ , $\blacktriangle$) в растворе от кислотности среды (окрашенные точки на кривых растворимости относятся к литературным данным).

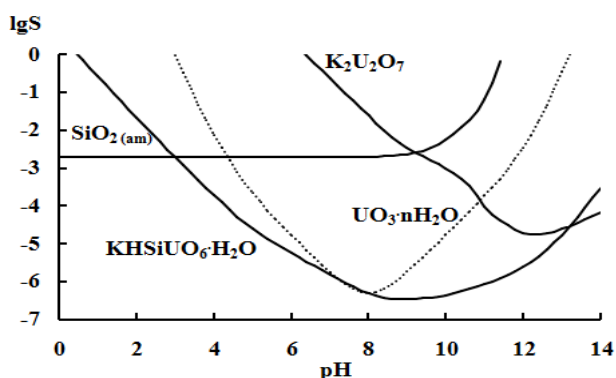
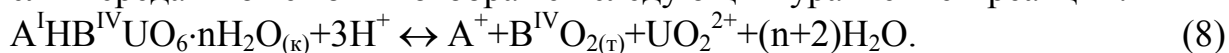


Рисунок 15. Расчетные кривые растворимости $\text{KHSiUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (расчет проведен без учета конверсии)

За пределами рассмотренных интервалов кислотности ураносиликаты и ураногерманаты щелочных элементов конвертируют в соединения иного состава и строения. Разрушение структуры ураносиликатов в кислых средах при $\text{pH} < 3-6$ сопровождается образованием аморфной фазы, нагревание которой при 150°C приводит к кристаллизации SiO_2 . В отличие от кремниевых производных, структура ураногерманатов в кислых

средах разрушается с образованием кристаллической модификации $\alpha\text{-GeO}_2$. В соответствие с полученными результатами процесс конверсии соединений в кислых средах может быть отображен следующим уравнением реакции:



Образование устойчивых и малорастворимых оксидов является движущей силой процесса конверсии $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ в $B^{IV}O_2$ в кислых средах. Это заключение согласуется с результатами моделирования поведения различных компонентов исследуемых гетерогенных систем в водных растворах (рис. 15) и подтверждается термодинамическими расчетами (табл. 4).

В щелочных средах при $pH \geq 11$ структура ураногерманатов разрушается из-за образования менее растворимых диуранатов $A_2^I U_2O_7$. Образование таких соединений как $UO_3 \cdot nH_2O$ и $(UO_2)_2 B^{IV}O_4 \cdot 2H_2O$ в этих системах не происходит.

Таблица 4. Константы равновесия и стандартные термодинамические функции (кДж/моль) реакции конверсии $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ в $B^{IV}O_2$

Соединение	K	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r H^\circ$	Соединение	K	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r H^\circ$
$LiHSiUO_6 \cdot 1.5H_2O$	$4.1 \cdot 10^7$	-43.4	-40.1	$LiHGeUO_6 \cdot 3.5H_2O$	$6.0 \cdot 10^{10}$	-61.5	
$NaHSiUO_6 \cdot H_2O$	$5.6 \cdot 10^6$	-38.5	-98.0	$NaHGeUO_6 \cdot 2.5H_2O$	$7.2 \cdot 10^8$	-50.5	
$KHSiUO_6 \cdot H_2O$	$5.5 \cdot 10^3$	-21.3	-73.8	$KHGeUO_6 \cdot 2H_2O$	$9.6 \cdot 10^5$	-34.2	-56.2
$RbHSiUO_6 \cdot H_2O$	$2.7 \cdot 10^5$	-31.0	-63.8	$RbHGeUO_6 \cdot 2H_2O$	$1.5 \cdot 10^7$	-41.0	
$CsHSiUO_6 \cdot H_2O$	$3.1 \cdot 10^7$	-42.7	-57.7	$CsHGeUO_6 \cdot 2H_2O$	$6.8 \cdot 10^8$	-50.4	

Растворимость соединений $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 ; B^V – Si, Ge) в водных растворах. Результаты химического анализа насыщенных водных растворов хорошо согласуются с процессами конверсии исследуемых соединений. Согласно уравнению (8) в кислых средах при $pH < 3$ –6 структура исследуемых соединений разрушается с образованием соответствующих оксидов $B^{IV}O_2$. U(VI) и A(I) при этом полностью переходят в раствор, их концентрации становятся постоянными и определяются содержанием указанных элементов в исходном образце. Концентрации Si(IV) и Ge(IV) при этом обусловлены растворимостью соответствующих оксидов (рис. 14). Аналогично, в результате конверсии $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ в сильнощелочных средах при $pH > 11$ в растворах устанавливается постоянная концентрация Ge(IV) и A(I), а содержание U(VI) определяется растворимостью образующегося $A_2^I U_2O_7$.

В интервале pH, в котором соединения сохраняют состав и строение, происходит их конгруэнтное растворение, при этом U(VI) и B(IV) переходят в раствор в стехиометрическом соотношении (рис. 14). Растворимость ураносиликатов и ураногерманатов изменяется на несколько порядков в зависимости от кислотности. Величина S достигает минимального значения при pH 9–11, где она принимает значения 10^{-4} – 10^{-7} М. С увеличением и уменьшением кислотности растворимость исследуемых соединений возрастает до 10^{-4} – 10^{-3} М в слабокислых растворах и до 10^{-5} – 10^{-3} М 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 Li к K, а затем вновь возрастает в пределах одного или двух порядков при переходе к соединениям Cs.

Для сравнения химической устойчивости соединений $A^I HB^{IV}UO_6 \cdot nH_2O$ и $A^I B^V UO_6 \cdot nH_2O$ на рис. 16 представлены расчетные кривые растворимости ура-

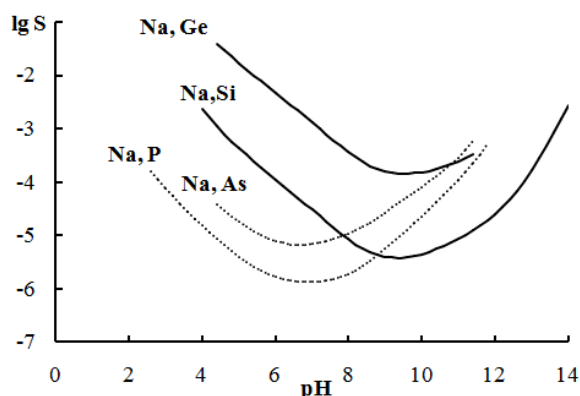


Рисунок 16. Кривые растворимости соединений $\text{NaHB}^{\text{IV}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaB}^{\text{V}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge}$; $\text{B}^{\text{V}} - \text{P, As}$)

носиликатов, ураногерманатов, уранофосфатов и ураноарсенатов натрия. Эти кривые ограничены интервалами pH, в которых соответствующие соединения сохраняют свою структуру. Из рисунка видно, что соединения P и As 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.

Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K, Rb, Cs, NH}_4$, $\text{B}^{\text{V}} - \text{Si, Ge}$). В кислой среде в насыщенных водных растворах преобладают наиболее протонированные формы слабой кремневой и германиевой кислоты (рис. 17).

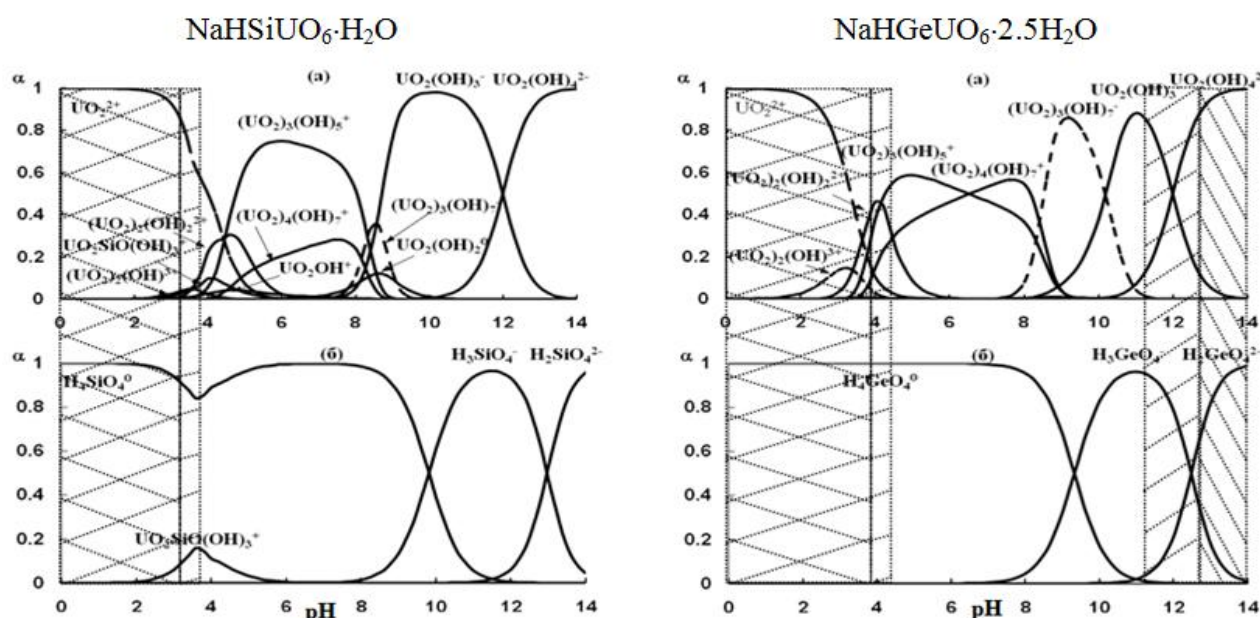


Рисунок 17. Диаграммы состояния U(VI) (а) и B(IV) (б) в насыщенных водных растворах соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

U(VI) и A(I) при этом существуют в виде заряженных форм UO_2^{2+} и A^+ . Низкая растворимость $\text{H}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_4^0$ в этих условиях, наряду с высокой гидрофильной способностью UO_2^{2+} и A^+ являются причиной разрушения структуры ураносиликатов и ураногерманатов и образования соответствующих оксидов. В слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах, где $\text{A}^{\text{I}}\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 OH^- , входящих в ионно-молекулярные формы, и преобладающими становятся анионы с максимально возможным зарядом, что вновь вызывает увеличение растворимости.

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

Кисотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba, Pb; B^V - Si, Ge$) в водных растворах. В целом кислотно-основные интервалы существования исследуемых соединения Mg, Ca, Sr, Ba и Pb 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 Mg к Ba . 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 образуется $SiO_{2(am)}$ или $GeO_{2(k)}$. В сильнощелочных растворах при $pH > 12$ в донной фазе находятся диуранаты.

На примере ураносиликатов и ураногерманатов щелочноземельных элементов показано, что кислотно-основные интервалы существования соединений урана не являются фиксированными и могут изменяться в зависимости от различных параметров гетерогенной системы. Реакции комплексообразования урана и других структурообразующих элементов с такими распространенными в природных условиях и технологических средах анионами как CO_3^{2-} , F^- , SO_4^{2-} , Cl^- и NO_3^- , способны оказывать существенное влияние на кислотно-основные интервалы существования исследуемых соединений в водных растворах. В целом степень их влияния зависит от устойчивости образующихся комплексов и концентрации лигандов. Ионная сила раствора и интенсивные параметры гетерогенной системы влияют на устойчивость соединений урана в гораздо меньшей степени, чем все остальные факторы.

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, также как и исследованных ранее соединений, в зависимости от кислотности среды изменяется на несколько порядков от 10^{-7} – 10^{-6} М в слабощелочных растворах до 10^{-4} – 10^{-3} М в кислых и сильнощелочных средах. При этом минимум растворимости исследуемых соединений приходится на pH 9.2–9.6. В одинаковых условиях растворимость всех ураносиликатов несколько ниже, чем ураногерманатов с аналогичным видом межслоевого атома A^{II} . Увеличение радиуса щелочноземельного элемента приводит к уменьшению растворимости ураносиликатов и ураногерманатов в ряду от Mg к Ba в 20–100 раз. Аналогичная зависимость, однако, в несколько меньшей степени наблюдается для уранофосфатных и ураноарсенатных соединений щелочноземельных элементов.

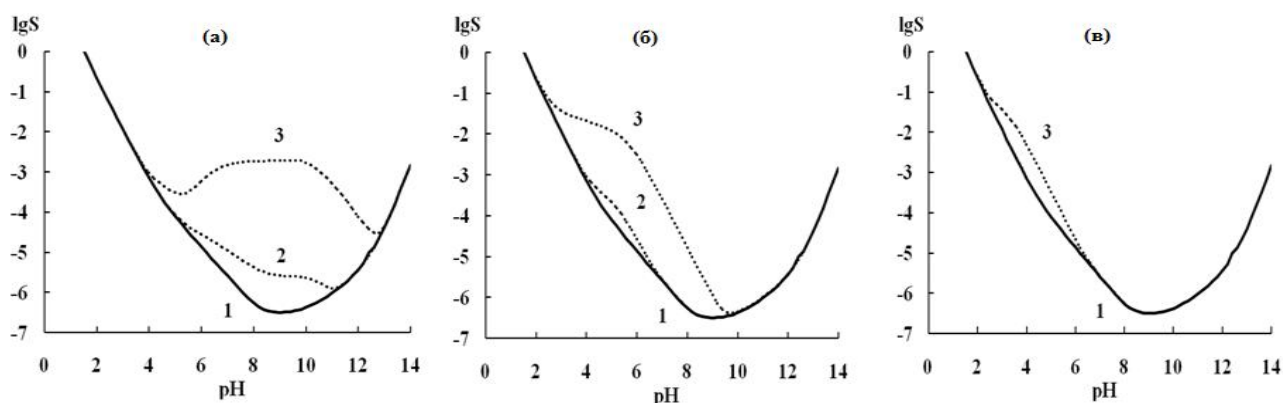


Рисунок 18. Зависимость растворимости $\text{Ca}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от pH раствора в отсутствие (1) и в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ М (2) и $1 \cdot 10^{-2}$ М (3) карбонатов (а), фторидов (б) и сульфатов (в)

Влияние комплексообразующих агентов на растворимость соединений U(VI) во многом определяется устойчивостью образующихся комплексов и кислотно-основными интервалами их существования (рис. 18).

Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава $A^{II}(\text{HB}^{IV}\text{UO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn; B^V – Si, Ge) в водных растворах

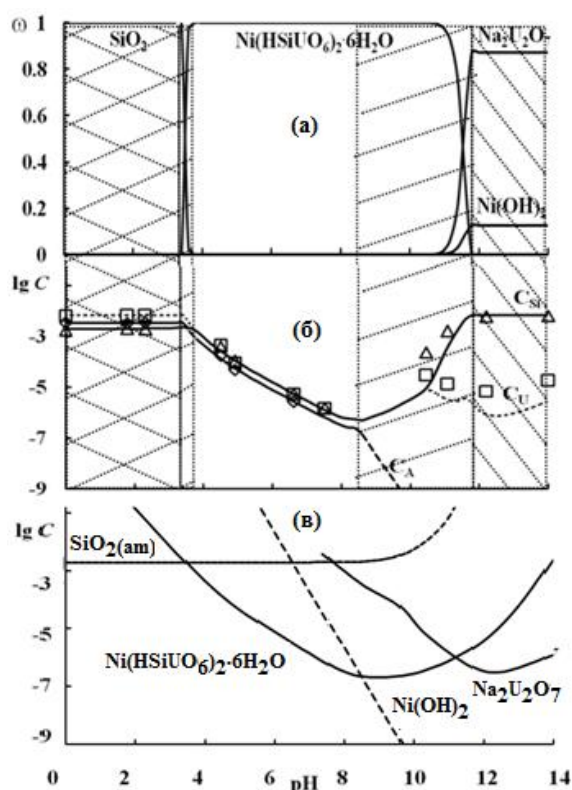
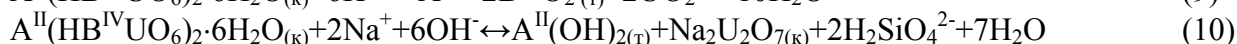
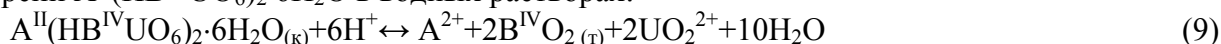


Рисунок 19. (а) Зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды; (б) Зависимость концентраций U(VI) (□), B(V) (Δ) и A(II) (◇) в растворе от кислотности среды; (в) Расчетные кривые растворимости $\text{Ni}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в водных растворах (расчет проведен без учета конверсии)

Кислотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{II}(\text{HB}^{IV}\text{UO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn; B^V – Si, Ge) в водных растворах. Ураносиликаты и ураногерманаты d-переходных элементов химически устойчивы в широком интервале кислотности от pH 3–4 до 11. В кислой среде они конвертируют в оксиды $B^{IV}\text{O}_2$, проявляя при этом аналогию с ураносиликатами щелочных и щелочноземельных элементов. В щелочных средах ураносиликаты и ураногерманаты Mn, Co, Ni, Cu и Zn, также как и соответствующие уранофосфаты, ураноарсенаты и уранованадаты, менее устойчивы, чем производные щелочных и щелочноземельных элементов. Уже при $\text{pH} > 7-10$ $A^{II}(\text{HB}^{IV}\text{UO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ начинают разрушаться и в твердой фазе появляются новые соединения. Однако содержание $A^{II}(\text{OH})_2$ в слабощелочных средах невелико. Поскольку процесс образования вторичных донных фаз представляет собой последовательное растворение $A^{II}(\text{HB}^{IV}\text{UO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 величину менее 1% (рис. 19). 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. Конверсия ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов в щелочных средах, также как и в кислых растворах, согласуется с термодинамическими расчетами (табл. 5). Стандартные функции Гиббса реакций конверсии всех $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$ принимают отрицательные значения, что свидетельствует об их самопроизвольном протекании при стандартных условиях.

Таблица 5. Константы равновесия и стандартные термодинамические функции реакций конверсии $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot 6H_2O$ в водных растворах:



Соединение	К	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H^0$, кДж/моль	К	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H^0$, кДж/моль
	Реакция 9			Реакция 10		
Mn(HSiUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	1.6·10 ¹⁶	–92.4	–124.9	1.4·10 ⁵	–29.4	–9.7
Fe(HSiUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	4.9·10 ¹⁵	–89.5	–	8.5·10 ⁶	–39.6	–
Co(HSiUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	2.8·10 ¹⁵	–88.2	–242.3	2.4·10 ⁶	–36.4	–130.5
Ni(HSiUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	1.8·10 ¹⁴	–81.4	–329.8	4.0·10 ⁷	–43.4	–225.2
Cu(HSiUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	3.0·10 ¹³	–76.9	–235.8	8.8·10 ⁸	–51.0	–152.1
Zn(HSiUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	2.3·10 ¹⁵	–87.7	–47.8	1.1·10 ⁷	–40.2	–152.8
Mn(HGeUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	2.3·10 ¹⁵	–87.7	–141.0	6.5·10 ⁹	–56.0	–
Fe(HGeUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	9.5·10 ¹⁴	–85.5	–82.0	5.4·10 ¹¹	–66.9	–
Co(HGeUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	3.8·10 ¹⁴	–83.2	–121.5	1.1·10 ¹¹	–62.9	–
Ni(HGeUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	6.6·10 ¹⁴	–84.6	–197.0	4.6·10 ¹³	–78.0	–
Cu(HGeUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	1.6·10 ¹³	–75.4	–116.9	1.5·10 ¹⁴	–80.9	–
Zn(HGeUO ₆) ₂ ·6H ₂ O	4.3·10 ¹⁴	–83.5	–166.5	6.6·10 ¹¹	–67.5	–

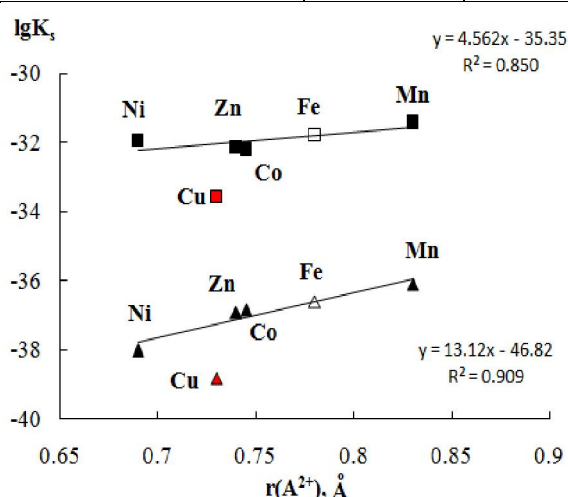


Рисунок 20. Зависимость $\lg K_s$ от $r(A^{2+})$ для ураносиликатов (Δ) и ураногерманатов ($\square$) d-переходных элементов $K_s = a(A^{2+}) \cdot a(UO_2^{2+})^2 \cdot a(H_2B^{IV}O_4^{2-})^2 \cdot a(H^+)^{-2}$

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. Растворимость ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов изменяется от 10^{-6} М в слабощелочных средах до 10^{-3} М в слабокислых растворах. Природа A^{II} не оказывает существенного влияния на величину растворимости. Так, растворимость исследуемых ураносиликатов при pH 7 увеличиваются лишь в пять раз от $1 \cdot 10^{-6}$ М до $5 \cdot 10^{-6}$ М в ряду $Cu < Ni < Zn < Co < Mn$. Для ураногерманатов d-переходных элементов эта разница может быть несколько больше, однако, и она ненамного превышает один порядок.

Значения $\lg K_s$ как ураносиликатов, так и ураногерманатов d-переходных элементов изменяются в пределах 2–3 единиц. Близость констант внутри каждого ряда исследуемых соединений обусловлена аналогичным строением $A^{II}(HB^{IV}UO_6)_2 \cdot nH_2O$ и близкими размерными параметрами межслоевых атомов. При этом в обоих рядах соединений d-переходных элементов наблюдается некоторое увеличение значения K_s с увеличением размера межслоевого атома A^{II} (рис. 20). Производные меди выпадают из этой зависимости вследствие эффекта Яна Теллера.

Состояние ураносиликатов и ураногерманатов состава $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ ($A^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$; $B^V - Si, Ge$) в водных растворах

Кисотно-основные интервалы существования и конверсия соединений $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ ($A^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$; $B^V - Si, Ge$) в водных растворах. Соединения $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ по своему строению аналогичны всем исследованным в данной главе производным щелочных, щелочноземельных и d-переходных элементов. Это и обуславливает 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 щелочных и щелочноземельных элементов и в идентичных продуктах конверсии кристаллических фаз d-переходных и редкоземельных элементов не только в кислых $B^{IV}O_2$, но и в

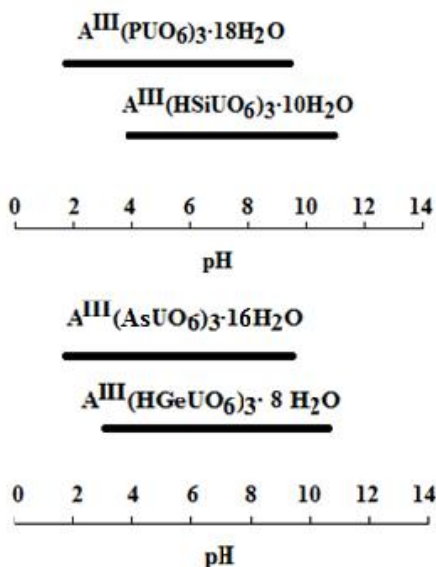


Рисунок 21. Изменение интервалов существования соединений $A^{III}(B^VUO_6)_3 \cdot nH_2O$ и $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$

щелочных средах $A^k(OH)_k + Na_2U_2O_7$. Интервалы существования ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов мало изменяются в зависимости от природы межслоевого атома, и все соединения кремния сохраняют свою структуру при pH от 4 до 11.2, а германия – в интервале pH 3.0 – 11.0.

Сравнение $A^{III}(HB^{IV}UO_6)_3 \cdot nH_2O$ с $A^{III}(B^VUO_6)_3 \cdot nH_2O$, 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 (рис. 21).

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. 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 (10^{-7} – 10^{-6} М) и с увеличением или уменьшением концентрации H^+ в растворе она возрастает от до 10^{-4} – 10^{-3} М (рис. 22).

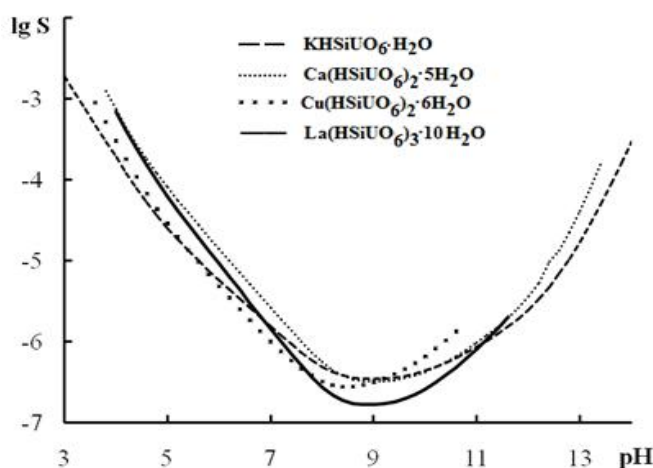


Рисунок 22. Кривые растворимости ураносиликатов калия, кальция, меди и лантана

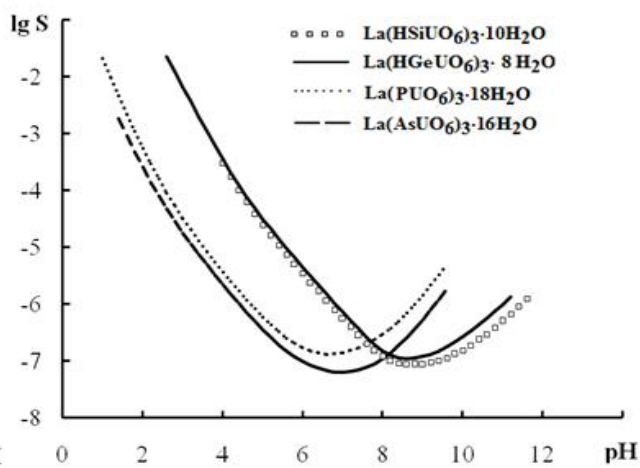


Рисунок 23. Кривые растворимости ураносиликата, ураногерманата, уранофосфата и ураноарсената лантана

Урановая основа исследуемых в диссертационной работе соединений обуславливает аналогичное влияние кислотности среды не только на растворимость всех ураносиликатов и ураногерманатов, но и на соответствующие производные уранофосфатов и ураноарсенатов (рис. 23). При этом интервал pH, в котором наблюдается минимальное значение растворимости, определяется природой элемента B^m . Минимум растворимости ураносиликатов и ураногер-

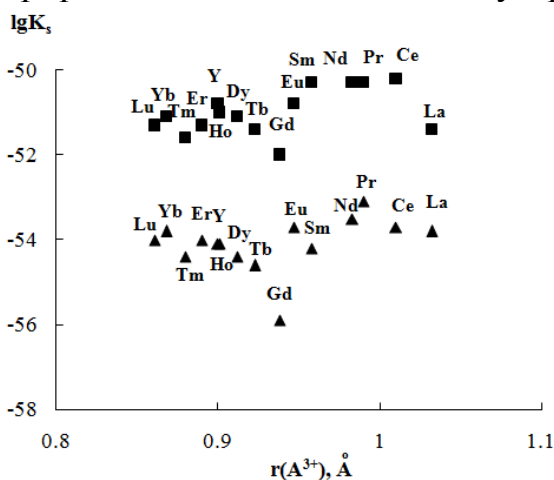


Рисунок 24. Зависимость $lg K_S$ от ионного радиуса для ураносиликатов (треугольник) и ураногерманатов (квадрат) редкоземельных элементов
 $K_S = a(A^{3+}) \cdot a(UO_2^{2+})^3 \cdot a(H_2B^{IV}O_4^{2-})^3 \cdot a(H^+)^{-3}$

манатов по сравнению с аналогичными уранофосфатами и ураноарсенатами, смещен в область более щелочных растворов на 2–3 единицы pH.

Растворимости ураносиликатов и ураногерманатов редкоземельных элементов весьма несущественно зависит от вида A^{III} . Например, в нейтральном растворе при pH 7 ее величина изменяется не более чем в 2 раза: $(0.87-1.6) \cdot 10^{-6}$ М и $(0.98-1.9) \cdot 10^{-6}$ М для ураносиликатов и ураногерманатов, соответственно.

Зависимость значений K_S от радиуса межслоевого атома имеет вид, типичный для многих соединений редкоземельных элементов (рис. 24).

Глава 6. Состояние ураноборатов в насыщенных водных растворах

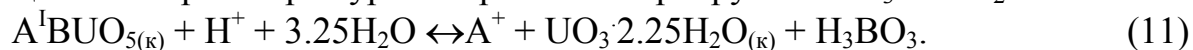
Особенности формирования и строение ураноборатов

Проведенные исследования свидетельствуют о существовании ряда ураноборатов щелочных элементов состава $A^I\text{BUO}_5$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs). Все полученные соединения являются полными формульными, рентгенографическими и функциональными аналогами. Наличие на рентгенограммах этих соединений максимумов отражения в области малых углов 2θ указывает на слоистый тип их структуры. В ИК спектрах всех исследуемых соединений можно выделить колебания, соответствующие координационным полиэдрам бора и урана. В области $1290\text{--}1390\text{ см}^{-1}$ и $1140\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ находятся интенсивные полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям В–О в треугольнике BO_3 . Полоса при 850 см^{-1} отнесена нами на основании литературных данных к $\pi(\text{BO}_3^{3-})$, что соответствует нормальным колебаниям, в которых атом бора выходит из плоскости треугольника BO_3 . Полоса при 900 см^{-1} указывает на образование ураном в пентагональных бипирамидах UO_7 двух аксиально укороченных связей $\text{O}\cdots\text{U}\cdots\text{O}$ повышенной кратности.

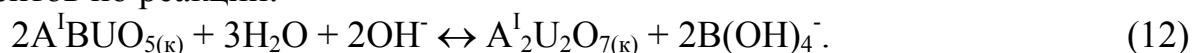
Получение ураноборатов Li, Na, K, Rb и Cs имеет принципиальное значение с точки зрения химической совместимости различных элементов Периодической системы в составе соединений $x\text{A}^k\text{O}_{k/2}\cdot y\text{B}^m\text{O}_{m/2}\cdot z\text{UO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ранее было установлено, что подобные кристаллические фазы урана способны существовать в широком интервале размерных параметров A^k . Получение ряда ураноборатов щелочных элементов с аналогичным строением свидетельствует о принципиальной возможности образования соединений урана, в структуру которых в качестве B^m кроме элементов IV и V групп, могут входить атомы элементов III группы Периодической системы.

Состояние ураноборатов в водных растворах

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. В кислых, нейтральных и слабощелочных растворах уранобораты конвертируют в $\text{UO}_3\cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$:



В сильнощелочных средах при $\text{pH} > 11$ в результате разрушения структуры ураноборатов в гетерогенной системе образуются диуранаты соответствующих элементов по реакции:



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 $\Delta_f G^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ ураноборатов щелочных элементов. Проведенные расчеты полностью подтверждают конверсию ураноборатов в водных растворах в соответствии с реакциями (11) и (12) (табл. 6).

Таблица 6. Константы равновесия, стандартные функции Гиббса и стандартные энтальпии реакций растворения и конверсии ураноборатов

Соединение	K	$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	K	$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль
Реакция (11)				$A^I\text{BUO}_{5(k)} + 3\text{H}^+ \rightarrow A^+ + \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{BO}_3$		
LiBUO ₅	$2.0 \cdot 10^6$	-36.0	-46.8	$4.9 \cdot 10^{11}$	-66.7	-97
NaBUO ₅	$1.8 \cdot 10^5$	-30.0	-23.7	$4.4 \cdot 10^{10}$	-60.8	-74
KBUO ₅	$7.9 \cdot 10^2$	-16.5	-3.5	$2.0 \cdot 10^8$	-47.3	-54
RbBUO ₅	$2.5 \cdot 10^4$	-25.0	-4.4	$6.0 \cdot 10^9$	-55.8	-55
CsBUO ₅	$1.5 \cdot 10^5$	-29.5	-15.3	$3.6 \cdot 10^{10}$	-60.3	-66
Реакция (12)						
NaBUO ₅	$8.7 \cdot 10^2$	-16.8	-58.5			

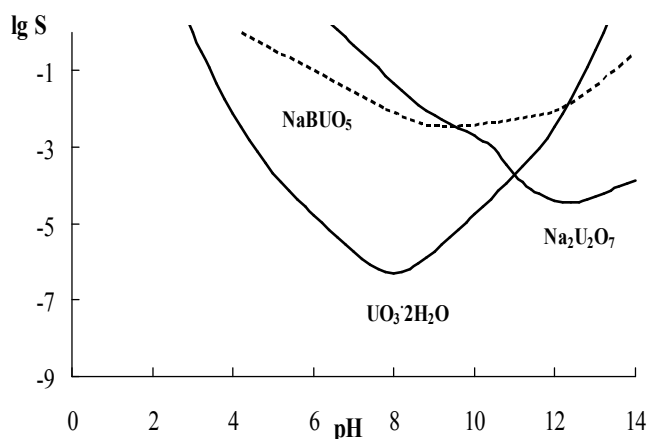


Рисунок 25. Расчетные кривые растворимости NaBUO₅, UO₃·2.25H₂O, Na₂U₂O₇ (расчет проведен без учета конверсии)

Теоретические кривые растворимости ураноборатов, вычисленные в предположении сохранения структуры исследуемых соединений в водных растворах, подтверждают значительную растворимость $A^I\text{BUO}_5$. Из рис. 25 видно, что прогнозируемая минимальная растворимость ураноборатов находится на уровне концентраций 10^{-3} М, что существенно превышает растворимость соединений урана, структура которых стабильна в исследуемом интервале кислотности.

ВЫВОДЫ

1. 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, координационных возможностей, размерных параметров и других характеристик структурообразующих атомов. Существование представительных рядов оксидно-солевых соединений свидетельствует о кристаллографической и химической совместимости урана (VI) практически со всеми элементами Периодической системы.

3. Разработаны новые и оптимизированы существующие методики синтеза большого массива оксидно-солевых соединений урана (VI) состава $x\text{A}^k\text{O}_{k/2} \cdot y\text{B}^m\text{O}_{m/2} \cdot z\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где A^k – различные элементы в степени окисления +1, +2, +3; B^m – элементы III, IV V групп Периодической системы. Получены индивидуальные кристаллические фазы уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов, ураноборатов, полиуранатов щелочных, щелочноземельных, d-переходных и редкоземельных элементов, включающие более 200 соединений.
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 $\text{U} : \text{B}^m = 1 : 1$. Все соединения $\text{A}^k(\text{PUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}^k(\text{AsUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}^k(\text{HSiUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}^k(\text{HGeUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{A}^k(\text{BUO}_5)_k$ являются формульными, кристаллографическими и функциональными аналогами. Они 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 A^k и B^m .
5. Установлено, что аналогичная урановая основа всех исследуемых соединений $x\text{A}^k\text{O}_{k/2} \cdot y\text{B}^m\text{O}_{m/2} \cdot z\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обуславливает 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 B^m и в значительной степени зависит от свойств атома A^k .
6. Наиболее существенное влияние на состояние уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов, ураногерманатов и ураноборатов различных элементов в гетерогенных водно-солевых системах оказывает кислотность среды. Величина pH насыщенного раствора определяет кислотно-основные интервалы 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 pH от 0 – 2 до 11 – 14. Уранобораты химически неустойчивы и их структура разрушается в водных растворах независимо от кислотности среды. Соединения $\text{A}^k(\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (B^{IV} – Si, Ge) и $\text{A}^k(\text{B}^{\text{V}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (B^{V} – P, As) устойчивы в достаточно широком кислотно-основном интервале, охватывающем от 6 до 10 единиц pH.

Структура уранофосфатов и ураноарсенатов сохраняется при pH от 1 – 3 до 8 – 12. Этот интервал для ураносиликатов и ураногерманатов смещен в область больших значений pH на 2 – 3 единицы. В ряду соединений $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$ (B^V – P, As) и $A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ (B^{IV} – Si, Ge) наблюдается тенденция уменьшения области устойчивости кристаллической структуры с увеличением размера B^m . Интервалы устойчивости соединений d-переходных и редкоземельных элементов на 2 – 4 единицы pH 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 $HB^V UO_6 \cdot 4H_2O$, фосфат, арсенат и ванадат уранила $(UO_2)_3(B^V O_4)_2 \cdot nH_2O$, оксиды кремния, германия и ванадия, гидратированные оксиды урана $UO_3 \cdot nH_2O$, уранаты различного состава $A^k_x U_z O_{(0.5kx+0.5z)} \cdot nH_2O$. Исследован состав и строение продуктов конверсии.
9. Установлено, что в структуре 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 кислотно-основных 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 $A^k(B^V UO_6)_k \cdot nH_2O$ (B^V – P, As, V) и смещен в щелочную область к pH 9 – 10 для $A^k(HB^{IV}UO_6)_k \cdot nH_2O$ (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. Наблюдается четкая тенденция увеличения растворимости при переходе от уранофосфатов к ураноарсенатам и от ураносиликатов к ураногерманатам. Минимальная растворимость уранованадатов несколько ниже и варьирует в зависимости от природы межслоевого атома в интервале $(10^{-9} - 10^{-7})$ 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 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 около 200 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 расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают изложенные закономерности процессов конверсии и растворения сложных оксидно-солевых соединений урана (VI) с элементами I – VIII групп Периодической системы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. 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 // Ж. аналит. химии. – 2000. – Т. 55. – № 10. – С. 1060.
2. Черноруков, Н.Г. Исследование растворимости уранованадатов ряда $A^I VUO_6 \cdot nH_2O$ (A^I – H, Na, K, Rb, Cs, Tl) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.В. Нипрук // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71. – Вып. 7. – С. 1064.
3. Черноруков, Н.Г. Растворимость уранованадатов ряда $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} – 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.
4. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «уранованадат $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ – 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.
5. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «уранофосфат $A^I PUO_6 \cdot nH_2O$ – водный раствор» (A^I – H, Li, Na, K, Rb, Cs) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.В. Нипрук // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 108.
6. 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.

7. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «урано-силикат $MHSiUO_6 \cdot nH_2O$ – 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.
8. Черноруков, Н.Г. Состояние труднорастворимых ураносиликатов состава $M^IHSiUO_6 \cdot nH_2O$ в насыщенных водных растворах ($M^I - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, Е.Ю. Пегеева // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 418.
9. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование соединения состава $La(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, И.В. Сергачева, О.В. Нипрук, Т.А. Гурьева // Ж. неорг. химии. – 2004. – Т. 49. – № 11. – С. 1765.
10. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «урано-борат $M^m(BUO_5)_m \cdot nH_2O$ – водный раствор» (M^m – щелочные и щелочноземельные элементы) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, В.О. Хомякова // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75. – № 1. – С. 46.
11. 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.
12. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системе «урано-борат $M^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$ – водный раствор» ($M^{II} - 3d$ – элементы) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, В.О. Хомякова, О.В. Нипрук // Радиохимия. – 2006. – Т. 48. – № 1. – С. 17.
13. 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.
14. Черноруков, Н.Г. Растворимость ураноарсенатов состава $MAsUO_6 \cdot nH_2O$ в воде и водных растворах ($M - H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$) / Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, О.В. Нипрук, В.В. Веридусова // Радиохимия. – 2006. – Т. 48. – № 2. – С. 146.
15. Chernorukov, N.G. Physico-chemical study of heterogeneous equilibria in salt-aqueous systems of inorganic compounds of uranium (VI) / N.G. Chernorukov, O.V. Nipruk // Czechoslovak Journal of Physics. – 2006. – V. 56. P. 62.
16. 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.
17. Князев, А.В. Получение и исследование ураноборатов состава $M^k(BUO_5)_k \cdot nH_2O$ (M^k – щелочные, щелочноземельные и 3d-переходные элементы) / А.В. Князев, О.В. Нипрук, Г.Н. Черноруков // Ж. неорг. химии. – 2008. – Т. 53. – № 8. – С. 1257.
18. Черноруков, Н.Г. Исследование гетерогенных равновесий в системах « $M^{II}(AsUO_6)_2 \cdot nH_2O$ – водный раствор» ($M^{II} - Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) /

- Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Е.В. Сулейманов, Ю.П. Пыхова // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 5. – С. 388.
19. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование фосфатов уранила состава $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, Ю.П. Пыхова // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 2. – С. 116.
20. Черноруков, Н.Г. О роли межслоевых атомов и молекулярной воды в формировании кристаллической структуры солей ураномышьяковой кислоты $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Ю.П. Пыхова // Ж. неорг. химии. – 2010. – Т. 55. – № 2. – С. 225.
21. Нипрук, О.В. Синтез и исследование гидратированных оксидов урана (VI) состава $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / О.В. Нипрук, А.В. Князев, Г.Н. Черноруков, Ю.П. Пыхова // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 2. – С. 128.
22. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование арсената уранила состава $(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, Ю.П. Пыхова // Ж. неорг. химии. – 2011. – Т. 56. – № 2. – С. 199.
23. Черноруков, Н.Г. Исследование состояния уранофосфатов состава $\text{M}^{\text{I}}\text{PUO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$) в насыщенных водных растворах / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Ю.П. Пыхова, Н.С. Годованова // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 4. – С. 307.
24. Нипрук, О.В. Исследование гетерогенных равновесий в водных растворах уранофосфатов состава $\text{M}^{\text{II}}(\text{PUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) / О.В. Нипрук, Ю.П. Пыхова, Г.Н. Черноруков, Р.В. Абражеев, Н.С. Годованова // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 5. – С. 403.
25. 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.
26. Нипрук, О.В. Исследование состояния уранофосфатов состава $\text{M}^{\text{II}}(\text{PUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Н.С. Годованова, М.И. Арова // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 6. – С. 514.
27. 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.
28. Черноруков, Н.Г. Исследование состояния ураноарсенатов состава $\text{M}^{\text{II}}(\text{AsUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) в водных растворах / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, Ю.П. Пыхова, Н.С. Годованова // Ж. общ. химии. – 2012. – Т. 82. – № 8. – С. 1263.
29. Нипрук, О.В. Исследование состояния ураносиликатов состава $\text{M}^{\text{III}}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{La-Lu}, \text{Y}$) в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Н.С. Годованова, Е.Л. Кострова // Радиохимия. – 2013. – Т. 55. – № 1. – С. 33.

30. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование триуранатов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot nH_2O$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, М.И. Арова, К.А. Чаплиёва // Ж. неорг. химии. – 2013. – Т. 58. – № 1. – С. 11.
31. 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.
32. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование ортованадата уранила состава $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot H_2O$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, А.А. Ерёмина // Ж. неорг. химии. – 2013. – Т. 58. – № 5. – С. 578.
33. 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.
34. Нипрук, О.В. Исследование состояния ортованадата уранила состава $(UO_2)_3(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ в водных растворах / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, А.А. Волочай, М.И. Арова // Ж. общ. химии. – 2013. – Т. 83. – № 4. – С. 546.
35. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов состава $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова, Д.В. Блаженкова // Ж. общ. химии. – 2013. – Т. 83. – № 4. – С. 553.
36. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование триураната лития состава $LiU_3O_{10} \cdot 6H_2O$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова // Ж. неорг. химии. – 2013. – Т. 58. – № 6. – С. 707.
37. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова, К.А. Чаплиёва // Ж. общ. химии. – 2014. – Т. 84. – № 1. – С. 8.
38. Нипрук, О.В. Исследование состояния ураногерманатов состава $M^{II}(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ в водных растворах (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Н.С. Захарычева, Е.Л. Кострова // Ж. общ. химии. – 2013. – № 11. – С. 1772.
39. Нипрук, О.В. Синтез и исследование ураногерманатов редкоземельных элементов / О.В. Нипрук, Н.Г. Черноруков, Н.С. Захарычева, А.А. Волочай // Ж. неорг. химии. – 2013. – Т. 58. – № 11. – С. 1427.
40. Черноруков, Н.Г. О роли межслоевых атомов M^k и молекул H_2O в формировании структуры уранованадатов состава $M^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.А. Еремина // Ж. неорг. химии. – 2013. – № 11. – С. 1432.
41. Nipruk, O.V. State of uranyl silicates $M^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn) in aqueous solutions / O.V. Nipruk, N.G. Chernorukov, N.S. Zakharycheva, E.L. Kostrova // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. – 2013. – V. 298. – P. 519.