

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

ЧАПЛИЁВА КСЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СОСТОЯНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ УРАНАТОВ d- и f-ПЕРЕХОДНЫХ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент О.В. Нипрук

Нижний Новгород 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор. Уранаты различных элементов	13
1.1. Общая характеристика уранатов	13
1.2. Способы синтеза уранатов	17
1.3. Строение и свойства уранатов	21
1.3.1. Общие принципы формирования структуры соединений урана (VI)	21
1.3.2. Уранаты d-переходных элементов	24
1.3.3. Уранаты f-переходных элементов	30
1.3.4. Уранаты свинца	31
1.4. Состояние уранатов в водных растворах	33
Глава 2. Экспериментальная часть. Реактивы, аппаратура, методы синтеза и исследования уранатов d-, f-переходных элементов	38
2.1. Используемые реактивы и оборудование	38
2.2. Методы синтеза исследуемых уранатов	39
2.2.1. Синтез уранатов d-переходных элементов	40
2.2.2. Синтез уранатов свинца	40
2.2.3. Синтез уранатов f-переходных элементов	41
2.2.4. Синтез скупита	43
2.3. Методы исследования состава, строения и свойств уранатов d-, f-переходных и других элементов	44
2.3.1. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	44
2.3.2. Гравиметрия	45
2.3.3. Рентгенография	46
2.3.4. ИК-спектроскопия	46
2.3.5. Термический анализ	47
2.4. Методы исследования состояния уранатов в водных растворах	47
2.4.1. Получение гетерогенных водно-солевых систем	47
2.4.2. Потенциометрия	48

2.4.3. Спектрофотометрия	48
2.4.3.1. Методики определения урана (VI) в водных растворах	48
2.4.3.2. Методики определения d-переходных и других элементов в водных растворах	50
2.4.3.3. Методики определения редкоземельных элементов в водных растворах	52
2.5. Моделирование гетерогенных равновесий в водно-солевых системах уранатов d- и f-переходных элементов	53
2.5.1. Расчет констант равновесия гетерогенных реакций растворения уранатов d-, f-переходных элементов	54
2.5.2. Расчет кривых растворимости исследуемых соединений и диаграмм состояния U (VI) и M (к) в водных растворах	58
2.5.3. Расчет стандартных функций Гиббса образования уранатов d-, f-переходных и других элементов	59
Глава 3. Результаты и их обсуждение	61
3.1. Особенности формирования структуры кристаллогидратов уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов	61
3.1.1. Уранаты d-переходных элементов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd)	61
3.1.1.1. Химический анализ и рентгенографическое исследование уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd)	62
3.1.1.2. ИК-спектроскопическое исследование уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd)	65
3.1.1.3. Термический анализ и высокотемпературная рентгенография уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd)	69
3.1.2. Уранаты свинца	74
3.1.2.1. Химический анализ, рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования уранатов свинца	75
3.1.2.2. Термический анализ и высокотемпературная рентгенография уранатов свинца	79

3.1.3. Уранаты f-переходных элементов состава $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ ($M^{III} - La, Ce, Pr$ и Nd).....	83
3.1.3.1. Химический анализ, рентгенографическое и ИК-спектроскопическое исследование уранатов $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ ($M^{III} - La, Ce, Pr$ и Nd)	85
3.1.3.2. Термический анализ и высокотемпературная рентгенография уранатов состава $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ ($M^{III} - La, Ce, Pr$ и Nd)	89
3.1.4. Уранаты f-переходных элементов состава $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ ($M^{III} - Nd, Sm, Eu, Gd$ и Dy)	92
3.1.4.1. Химический анализ и рентгенографическое исследование уранатов $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ ($M^{III} - Nd, Sm, Eu, Gd$ и Dy)	92
3.1.4.2. ИК-спектроскопическое исследование уранатов состава $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ ($M^{III} - Nd, Sm, Eu, Gd$ и Dy).....	95
3.1.4.3. Термический анализ и высокотемпературная рентгенография уранатов состава $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ ($M^{III} - Nd, Sm, Eu, Gd$ и Dy)	97
3.1.5. Уранаты f-переходных элементов состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ ($M^{III} - Dy, Ho, Er, Yb$ и Y)	100
3.2. Состояние кристаллогидратов уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов в гетерогенных водно-солевых системах.....	106
3.2.1. Установление равновесия в исследуемых урансодержащих гетерогенных водно-солевых системах	107
3.2.2. Состояние уранатов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ ($M^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ и Cd) в насыщенных водных растворах	108
3.2.2.1. Кислотно-основные границы существования и конверсия уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ ($M^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ и Cd) в водных растворах.....	108
3.2.2.2. Растворимость уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ ($M^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ и Cd) в водных растворах.....	115

3.2.2.3. Расчет констант равновесия гетерогенных реакций растворения и термодинамических функций Гиббса образования $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd).....	117
3.2.2.4. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов уранатов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd).....	118
3.2.3. Состояние уранатов свинца состава $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ в насыщенных водных растворах	120
3.2.3.1. Кислотно-основные границы существования и конверсия уранатов $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ в водных растворах.....	121
3.2.3.2. Растворимость уранатов $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ в водных растворах	123
3.2.4. Состояние уранатов $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr и Nd) в насыщенных водных растворах.....	125
3.2.5. Состояние уранатов РЗЭ состава $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd и Dy) в насыщенных водных растворах	129
3.2.5.1. Кислотно-основные границы существования и конверсия уранатов $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd и Dy) в водных растворах.....	129
3.2.5.2. Растворимость соединений $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd и Dy) в водных растворах	133
3.2.6. Состояние уранатов РЗЭ состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb и Y) в насыщенных водных растворах	137
Заключение	142
Выводы	148
Список литературы	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Широкое использование ядерной энергетики, несмотря на большое количество неоспоримых преимуществ, имеет ряд недостатков, сопряженных в первую очередь с загрязнением экосистемы ураном – элементом, составляющим основу ядерного топливного цикла. Происходит это как вследствие трудно прогнозируемых аварий, так и в процессе безаварийного функционирования объектов атомной отрасли. Для минимизации радиоактивного воздействия на биосферу и решения экологических проблем атомной промышленности необходимы новые научные знания о вероятных формах существования и характере распределения урана и других радионуклидов в условиях окружающей среды и различных технологических процессов. Исследование химической и структурной совместимости урана и сопутствующих ему элементов, изучение строения, термической и химической устойчивости образующихся соединений, исследование их состояния в водных растворах, установление кислотно-основных границ существования, идентификация продуктов конверсии – это далеко не полный перечень задач, решение которых направлено на оптимизацию работы предприятий ядерного энергетического комплекса и снижение радиационного риска.

Всестороннее исследование соединений урана, наряду с большой практической значимостью, позволяет решать фундаментальные вопросы радиохимии и неорганической химии, связанные с изучением взаимосвязи между элементарным составом соединений, особенностями их строения и свойствами.

Наименее изученными среди большого числа известных соединений урана являются уранаты, которые представляют собой сложные кислородные соединения урана с химическими элементами в широком диапазоне степеней окисления. Некоторые из них, такие как беккерелит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, биллиетит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, протасит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, встречаются в природе в виде минералов, другие получены только в лабораторных условиях. Имеющаяся в научной литературе информация посвящена преимуще-

ственно уранатам щелочных и щелочноземельных элементов. Сведения о существовании уранатов d- переходных элементов в водных растворах ограничиваются единственной публикацией, в которой синтезированы и исследованы производные никеля и марганца. Обращает на себя внимание полное отсутствие публикаций посвященных уранатам f-переходных элементов, полученных в виде гидратов индивидуальных кристаллических фаз. Соединения урана и свинца являлись объектами изучения многих авторов, однако, до настоящего времени не исследовано состояние уранатов свинца в гетерогенных водно-солевых системах. Также нет никакой информации о поведении уранатов d-переходных и редкоземельных элементов в водных растворах.

Для выявления особенностей накопления и миграции урана в биосфере необходимо систематическое изучение индивидуальных кристаллических соединений урана с элементами неразрывно связанными с ним в технологических и природных средах. В этой связи важный практический и научный интерес представляет получение и исследование соединений урана с d-переходными элементами, которые широко используются в качестве легирующих добавок при получении конструкционных материалов и сплавов в атомной энергетике, с редкоземельными элементами, которые входят в число основных продуктов деления урана в результате его облучения в ядерных реакторах и сопутствуют ему на различных стадиях ядерного топливного цикла, со свинцом, генетическая связь которого с ураном в рамках радиоактивных семейств U-235 и U-238 является существенным фактором, определившим формирование многочисленных минеральных образований на их основе.

Таким образом, изучение химической и структурной совместимости урана с d-, f-переходными и рядом других элементов с образованием индивидуальных кристаллических фаз следует считать необходимым этапом исследования для реализации различных схем разделения радиоактивных семейств урана на составляющие их нуклиды.

Цели и задачи работы. Цель диссертационной работы заключалась в синтезе, исследовании строения и состояния в водных растворах уранатов d-, f-

переходных и ряда других элементов. В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1. разработка воспроизводимых методик синтеза, позволяющих получать индивидуальные кристаллические фазы кристаллогидратов уранатов ряда d-, f-переходных и некоторых других элементов;

2. исследование состава, строения, термической устойчивости уранатов, методами рентгенографии, рентгенофлуоресцентной спектromетрии, спектрофотометрии, дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии и другими современными методами исследования;

3. установление закономерностей химической и структурной совместимости элементов в составе индивидуальных кристаллических уранатов в зависимости от размера, вида структурообразующих атомов и их электронного строения;

4. исследование состояния уранатов в водных растворах, включающее изучение качественного и количественного состава равновесных растворов и твердых фаз, установление кислотно-основных границ существования соединений, идентификацию продуктов их конверсии, определение химической устойчивости и растворимости соединений;

5. разработка физико-химической модели описания гетерогенных водно-солевых систем исследуемых соединений, позволяющей проводить расчеты констант равновесия реакций растворения, произведений растворимости и функций Гиббса образования уранатов;

6. моделирование состояния исследуемых соединений в водных растворах в широком интервале кислотности, включающее построение диаграмм состояния урана (VI) и других структурообразующих элементов в равновесных водных растворах и твердых фазах.

Научная новизна. В ходе диссертационной работы предложены воспроизводимые методики синтеза и получены индивидуальные кристаллические фазы уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов. Впервые проведено всестороннее физико-химическое исследование этих соединений.

Рентгенографические, ИК-спектроскопические, термографические и другие характеристики уранатов d- и f-переходных элементов позволили установить их состав и строение. Впервые выполнено исследование термической устойчивости уранатов в широком интервале температур, изучены процессы их дегидратации и идентифицированы продукты термораспада. На основании полученных данных установлены факторы, влияющие на образование соединений определенного состава и строения, исследовано состояние и роль воды в формировании их структуры, изучены общие тенденции и индивидуальные особенности строения и свойств уранатов.

Впервые проведено комплексное исследование гетерогенных водно-солевых систем с участием уранатов ряда d-, f-переходных и других элементов. В рамках работы установлены кислотно-основные границы существования, в пределах которых соединения сохраняют свою индивидуальность при контакте с водными растворами и идентифицированы продукты их гидролиза. Результаты качественного и количественного состава равновесных водных растворов позволили установить растворимость изучаемых соединений во всем интервале кислотности. Установлено влияние природы структурообразующих элементов и строения исследуемых соединений на процессы конверсии и растворимость. На основе полученных экспериментальных данных с использованием аппарата равновесной термодинамики предложена математическая модель, позволяющая проводить расчеты констант равновесия гетерогенных реакций растворения, произведений растворимости и термодинамических функций уранатов d- и f-переходных элементов.

Теоретическая и практическая значимость. Представленные в диссертации теоретические и экспериментальные результаты исследования состава и строения уранатов ряда d-, f-переходных элементов позволяют получать достоверную и практически значимую информацию о закономерностях структурообразования соединений урана. С помощью разработанных воспроизводимых методик синтеза могут быть выделены кристаллические фазы с возможностью их использования в дальнейших исследованиях. Полученные результаты рентге-

нографического, химического, ИК-спектроскопического, термографического методов анализа могут быть использованы при моделировании различных процессов с участием изученных соединений для решения важных технологических и экологических задач. Предложенная физико-химическая модель описания системы «кристаллический уранат – водный раствор», рассчитанные значения констант равновесия гетерогенных реакций растворения и термодинамические функции позволяют прогнозировать формирование и поведение уранатов в ядерном топливном цикле и в биосфере.

Всестороннее и систематическое исследование уранатов также важно для понимания геохимических процессов формирования и последующего превращения соединений урана в различные минеральные образования вторичного происхождения.

Приведенные в диссертации экспериментальные данные о строении, растворимости и термодинамические характеристики уранатов могут быть включены в соответствующие справочные издания и учебные пособия по неорганической химии, химической термодинамике, химии урана и использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза, позволяющие воспроизводимо получать уранаты d-, f-переходных и ряда других элементов.
2. Данные о химическом и функциональном составе, строении и термической устойчивости исследуемых соединений, полученные методами рентгенографии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, спектрофотометрии, дифференциального термического анализа и ИК-спектроскопии.
3. Закономерности химической и структурной совместимости элементов в составе индивидуальных кристаллических уранатов в зависимости от размера, вида структурообразующих атомов и их электронного строения.
4. Состояние исследуемых уранатов в водных растворах, включающее кислотно-основные границы существования, растворимость соединений и зако-

номерности образования продуктов конверсии в зависимости от кислотности среды и элементного состава системы;

5. Физико-химическая модель гетерогенных водно-солевых систем изучаемых уранатов и рассчитанные с ее помощью константы равновесия, произведения растворимости и термодинамические функции.

6. Результаты моделирования состояния уранатов в гетерогенных водно-солевых системах, включающие диаграммы состояния урана (VI) и других структурообразующих элементов в водных растворах и равновесных твердых фазах.

Объектами исследования в диссертационной работе являются уранаты ряда d-, f-переходных и некоторых других элементов и их гетерогенные водно-солевые системы.

Методология и методы исследования. Для синтеза исследуемых уранатов в работе был использован метод осаждения из раствора в гидротермальных условиях. Исследование состава, строения и гидролитической устойчивости полученных соединений проводилось с использованием обширного спектра современных методов исследования, включающих рентгенофлуоресцентную спектрометрию, рентгенографию, ИК-спектроскопию, спектрофотометрию, дифференциально-термический анализ и другие методы.

Степень достоверности полученных результатов. Представленные в диссертационном исследовании выводы и закономерности подтверждаются большим количеством воспроизводимых результатов, полученных с помощью комплекса современных методов исследования, которые соответствуют поставленным в работе целям и задачам.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных конференциях: 17th Radiochemical Conference (Marianske Lazne, Czech Republic), IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev-2015” (Saint Petersburg), RAD-2016 (Nis, Serbia), а так же на различных всероссийских и региональных конференциях. Полученные в ходе диссертационного исследования результаты опубликованы в 6 статьях.

По результатам работы автору неоднократно были присуждены стипендии им. Г.А. Разуваева (2014, 2015 и 2016 гг.), специальные стипендии ННГУ «Научная смена» (2014, 2015 и 2016 гг.) и специальная стипендия ННГУ для иногородних аспирантов и магистрантов (2014 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в ведущих рецензируемых журналах и 11 тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных научных конференциях.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, в поиске и разработке практических и теоретических методов их решения, в обработке, анализе, обсуждении полученных результатов и формулировке выводов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает в себя введение, главу, содержащую литературный обзор, главу с изложением экспериментальных методик, используемых реактивов, материалов, приборов и оборудования, главу с обсуждением экспериментальных данных, заключения, выводов, библиографии и приложения. Диссертация содержит 168 страниц машинописного текста, включает 47 рисунков, 45 таблиц. Список цитированной литературы включает 184 наименования публикаций 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» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю д.х.н. О.В. Нипрук и д.х.н., профессору Н.Г. Чернорукову за помощь в обсуждении результатов и написании диссертации, студентам кафедры аналитической химии Н.А. Царевой и Ю.А. Кашиной за помощь в проведении эксперимента.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. УРАНАТЫ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Широкое использование урана в качестве основного компонента в атомной энергетике привело к накоплению большого количества радиоактивных отходов и загрязнению среды обитания человека. Уранаты, как вероятные формы существования урана, могут образовываться на различных стадиях технологических процессов и в окружающей среде. Длительный контакт оксида урана, составляющего основу отработанного ядерного топлива, с подземными грунтовыми водами способствует его конверсии в скупит с последующим включением в структуру катионов Ca^{2+} , K^{+} и формированием беккерелита ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), компреньясита ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и других минералов [52, 164, 166, 167]. Очевидно, что соединения аналогичного состава могут образовываться и при взаимодействии урана с катионными формами других элементов, сопутствующих ему в биосфере и в различных производственных процессах. В этой связи изучение уранатов различных элементов, как возможных форм связывания урана природного и техногенного происхождения в окружающей среде представляется весьма актуальным.

1.1. Общая характеристика уранатов

Уранаты представляют собой обширную группу соединений с общей формулой $\text{M}_x^k\text{U}_y\text{O}_{0.5(6y+kx)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M^k – элемент в степени окисления +1, +2, +3. Многие из них являются аналогами известных минералов, другие получены только синтетически. Анализ литературных данных показывает различную степень изученности соединений данной группы. Большое число научных публикаций посвящено разработке методов синтеза, изучению состава, строения и свойств безводных и гидратированных уранатов щелочных и щелочноземельных элементов [2, 6, 13-16, 18, 35, 47, 48, 59-62, 65, 66, 69, 73, 74, 81, 88, 89, 91, 96, 99, 100, 102, 106, 115, 121, 133, 136, 142, 144, 145, 147-150, 158, 159, 170,

171, 173, 174, 179, 181, 184,]. Уранаты свинца также являются объектами исследования многих авторов, которые описывают многочисленные минеральные образования на основе урана и свинца [56-58, 63, 64, 68, 70, 82, 86, 87, 113, 114, 120, 138-140, 153-155, 169, 175]. В гораздо меньшей степени оказались изученными уранаты d-переходных элементов. Работы, посвященные исследованию этих соединений, затрагивают лишь безводные моноуранаты с общей формулой $M^{II}UO_4$ (где M^{II} – Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) [12, 32-34, 49, 50, 53, 54, 78, 92, 98, 103, 118, 146, 163, 182, 183] и триуранты $M^{II}U_3O_{10}$ (где M^{II} – Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [12, 32, 33, 34, 83, 92, 98, 103, 105]. Научная информация о кристаллогидратах уранатов 3d-переходных элементов ограничена несколькими публикациями [44, 176], в которых синтезированы и исследованы триуранаты. Сведения о гидратированных уранатах d-переходных элементов иного состава в литературе отсутствуют. Наименее изученными среди всего ряда уранатов являются производные редкоземельных элементов. В литературе имеются единичные публикации, посвященные синтезу и исследованию безводных соединений урана с РЗЭ состава RE_6UO_{12} (RE - Y, La, Ln за исключением Ce и Er) [97, 104, 107-110, 151, 162, 168]. Данные о химической совместимости урана (VI) с РЗЭ в составе кристаллогидратов уранатов встречаются в единственной публикации, в которой изучены производные РЗЭ цериевой группы [41].

В целом, исследования уранатов охватывают длительный временной период, в котором можно выделить несколько этапов.

Первые работы, посвященные получению и идентификации уранатов, были опубликованы во второй половине XIX столетия [112]. Эти публикации содержали качественное описание уранатов щелочных и щелочноземельных элементов, полученных в лабораторных условиях. Позднее, в качестве подтверждения существования подобных фаз, были обнаружены разнообразные семейства минералов, которые образуются в зонах окисления гидротермальных месторождений при взаимодействии катионных форм щелочных и щелочноземельных элементов с гидратированными оксидами урана (VI) [69, 136, 144, 147, 149, 158, 171]. Возможность взаимодействия урана с d- и f- переходными эле-

ментами в природных условиях ограничена значительной рассеянностью последних в земной коре. В 1932 году в научной литературе появилась информация о редком минерале меди – ванденбрандеите $\text{Cu}(\text{UO}_2)(\text{OH})_4$, который является единственным природным образованием урана с d-переходным элементом [157]. Данных о существовании минералов U с редкоземельными элементами в литературе нет. Свинец, напротив, неразрывно связан с ураном в многочисленных минеральных образованиях, что обусловлено генетической связью их нуклидов в рамках радиоактивных семейств U-235 и U-238. В этой связи уранаты свинца стали весьма важными объектами исследования в геохимии урана. Публикации, относящиеся к уранатам свинца в рассматриваемый период, содержали качественное описание природных минералов, характеризовали их распространенность и нахождение в горных породах [84, 116, 137, 139, 143, 156, 171, 180].

Становление и использование инструментальных методов анализа кристаллических соединений во второй половине XX века способствовали развитию кристаллохимии урана и исследования его соединений приобрели более систематический характер. В этот период были расшифрованы структуры целого ряда известных минералов. Во второй половине 70-х годов все минеральные образования уранатов были разделены на две кристаллохимические группы. К первой группе бильетита отнесли минералы, характеризующиеся, как правило, низким и переменным содержанием металла, такие как беккерелит $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, бильетит $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, компреньясит $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и другие. Вторая группа велсендорфита объединила минералы, содержащие значительное число катионов металлов на одну уранильную группу и содержание их относительно урана более или менее постоянно. К этой группе образований относят минералы кюрит $\text{Pb}_3[(\text{UO}_2)_8\text{O}_6(\text{OH})_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, велсендорфит $(\text{Pb}_{6.16}\text{Ba}_{0.36})[(\text{UO}_2)_{14}\text{O}_{19}(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_{12}$ и другие [38].

В последней четверти XX века пришло понимание опасности, которую несет в себе атомная промышленность, используемая как в военных, так и в

мирных целях. Последствия радиационных инцидентов и трудно прогнозируемых аварий на атомных электростанциях вовлекли в решение ядерных проблем большое количество исследователей. Стало стремительно расти число работ, направленных на прогнозирование поведения урана в окружающей среде [8-11, 111, 117, 119, 122, 174, 175, 176]. К этому периоду относятся первые исследования уранатов с точки зрения термодинамики [72, 75-77, 126-132, 134, 135]. В то же время появилась информация о растворимости исследуемых соединений [172, 175, 177, 178]. Однако все эти исследования относятся исключительно к производным щелочных и щелочноземельных элементов и продолжают сохранять заведомо фрагментарный и не обобщенный характер.

С начала XXI века и до настоящего времени все больше растет интерес к исследованию уранатов. Продолжаются работы по синтезу новых соединений, изучению их структуры и физико-химических свойств [23, 43, 78-80, 102, 104, 107-110, 118, 123, 140, 148, 150, 151, 162, 165, 168]. В последние годы появились научные публикации, посвященные изучению систем РЗЭ-U-O. Авторами [97, 104, 107-110, 151, 162, 168] синтезированы в лабораторных условиях безводные уранаты ряда редкоземельных элементов. Постановка этих исследований обусловлена возможностью их образования на различных стадиях ядерного топливного цикла. Вместе с тем, редкие земли проявляют ряд общих химических свойств с актиноидами в степени окисления +3, чьи смешанные оксиды с ураном представляют собой перспективное ядерное топливо. Продолжаются работы по изучению растворимости и определению термодинамических характеристик сложных соединений урана. В 2000-х годах опубликовано несколько обзорных работ по растворимости и термодинамике урановых соединений [93-95]. Однако в этих публикациях нет каких-либо сведений об уранатах d-, f-переходных элементов и свинца.

Таким образом, подводя итог анализу имеющихся в настоящее время литературных данных, следует отметить, что большая часть работ включает в себя исследование строения и свойств уранатов щелочных и щелочноземельных элементов. Несмотря на высокую практическую и теоретическую значимость,

каких-либо систематических исследований, посвященных изучению химической и структурной совместимости урана с d- и f-переходными элементами с возможностью образования индивидуальных кристаллических фаз, описанию их состояния в водных растворах и определению термодинамических характеристик, в литературе нет.

1.2. Способы синтеза уранатов

Для установления взаимосвязи между элементным составом уранатов, особенностями их строения и свойствами необходимы воспроизводимые методики, позволяющие получать образцы соединений с высокой степенью чистоты и кристалличности. В этой связи в данном разделе представлены методы синтеза уранатов различных элементов.

В целом имеющаяся информация свидетельствует о разнообразии методов получения уранатов, среди которых можно выделить шесть групп:

- метод твердофазного синтеза;
- метод синтеза термораспадом сложных органических и неорганических солей;
- метод синтеза из раствора в расплаве;
- метод синтеза самораспространяющегося горения;
- метод осаждения из раствора;
- метод гидротермального синтеза.

Наиболее широкое применение для получения уранатов различных элементов нашел метод синтеза реакцией в твердой фазе, что, вероятно, обусловлено простотой исполнения и высокой степенью чистоты и кристалличности образующихся фаз. С его использованием могут быть получены соответствующие соединения практически со всеми элементами в степенях окисления +1, +2 и +3 [6, 12-16, 33, 47, 48, 53, 66, 69, 73, 74, 81, 83, 88, 89, 98-100, 103, 106, 121, 133, 142, 145, 170, 181, 183]. Однако этот метод, по понятным причинам, не может быть эффективен при синтезе гидратированных

уранатов и используется исследователями для получения только безводных соединений. При твердофазном синтезе уранатов реакция протекает в смеси исходных веществ в условиях повышенной температуры с промежуточным диспергированием для увеличения поверхности контакта реагентов. Так, именно этим методом было получено большинство безводных производных щелочных и щелочноземельных элементов [6, 13, 14, 15, 16, 47, 48, 66, 73, 74, 81, 88, 89, 96, 99, 100, 106, 121, 133, 142, 145, 170, 181]. Образцы моно- и триуранатов d-переходных элементов также были синтезированы аналогичным способом. Перечень работ и условия синтеза представлены в таблице 1.1.

Из представленных в таблице данных видно, что увеличение температуры синтеза уранатов d-переходных элементов приводит к образованию соединений с меньшим содержанием урана в структурной единице. Аналогичная тенденция наблюдается и при твердофазном синтезе производных щелочных и щелочноземельных элементов. Данный метод не используется для получения полиуранатов ввиду их меньшей термической стабильности по сравнению с моноуранатами.

Безводные уранаты различных элементов также могут быть получены термораспадом сложных органических и неорганических солей. Так, термическим разложением двойных сульфатов и селенатов уранила и соответствующего металла были получены уранаты Mg [35], Fe, Ni, Cu [34, 92], Co [33, 92], Mn [36, 92] и Zn [32, 92]. Однако, этот метод синтеза не нашел широкого применения, вероятно, в силу возможности присутствия в образцах побочных продуктов термораспада в качестве примесей.

Метод синтеза из раствора в расплаве (флюсовый метод) – эффективный способ выращивания монокристаллов безводных тугоплавких и инконгруэнтно плавящихся соединений, получение которых из стехиометрических расплавов крайне затруднительно. В этом методе исходные компоненты выращиваемого кристалла растворяются в низкоплавкой солевой смеси до насыщения при температуре, превышающей температуру плавления чистой смеси. Кристаллизация происходит при охлаждении ниже точки насыщения.

Таблица 1.1.

Условия твердофазного синтеза уранатов ряда d-переходных элементов

соединение	исходные реагенты	условия синтеза	ссылки
CrUO_4	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{Cr}_2\text{O}_3(1:1)$	$T=1000^\circ\text{C}$, $t=2$ ч.	[98]
MnUO_4	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{MnO} (1:1)$	$T=1050^\circ\text{C}$, $t=24$ ч	[53]
	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{MnCO}_3 (1:1)$	$T=1060^\circ\text{C}$, $t=80$ ч	[103]
FeUO_4	$\text{UO}_3:\text{FeO} (1:1)$	$T=1050^\circ\text{C}$, $t=336$ ч в вакууме	[98]
	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{UO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3(1:1:2)$	$T=1050^\circ\text{C}$, $t=336$ ч в вакууме	[98]
CoUO_4	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{CoO} (1:1)$	$T=900^\circ\text{C}$, $t=24$ ч	[53]
	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{CoCO}_3 (1:1)$	$T=930^\circ\text{C}$, $t=85$ ч	[103]
NiUO_4	$\text{UO}_3:\text{NiO} (1:1)$	$T=1100^\circ\text{C}$, $t=1$ ч $P=60$ кб	[183]
	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{NiCO}_3(1:1)$	$T=800^\circ\text{C}$, $t=75$ ч	[103]
	$\text{UO}_3:\text{NiO} (1:1)$	$T=1000^\circ\text{C}$, $t=30$ мин $P=40$ кб	[98]
CuUO_4	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{CuO} (1:1)$	$T=750^\circ\text{C}$, $t=80$ ч	[103]
ZnUO_4	$\text{UO}_3:\text{ZnO} (1:1)$	$T=1000^\circ\text{C}$, $t=30$ мин $P=40$ кб	[98]
$\text{MnU}_3\text{O}_{10}$	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{MnCO}_3 (1:3)$	$T=800^\circ\text{C}$, $t=120$ ч	[103]
$\text{FeU}_3\text{O}_{10}$	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{UO}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3(1:3:1)$	$T=880^\circ\text{C}$, $t=336$ ч в вакууме	[98]
$\text{CoU}_3\text{O}_{9.46}$	$\text{UO}_3:\text{CoO} (1:3)$	$T=900^\circ\text{C}$, $t=72$ ч	[33]
$\text{NiU}_3\text{O}_{10}$	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{NiCO}_3(1:3)$	$T=500^\circ\text{C}$, $t=120$ ч	[103]
$\text{CuU}_3\text{O}_{10}$	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{CuO} (1:3)$	$T=750^\circ\text{C}$, $t=120$ ч	[103]
	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2:\text{CuO} (1:3)$	$T=750^\circ\text{C}$, $t=24$ ч	[83]
$\text{ZnU}_3\text{O}_{10}$	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{ZnO} (1:3)$	$T=675^\circ\text{C}$	[98]
	$\text{U}_3\text{O}_8:\text{ZnCl}_2\text{изб.}$	$T=675^\circ\text{C}$	[12]

Авторами [146] был выбран именно этот метод в качестве наиболее оптимального способа выращивания монокристаллов уранатов марганца, хрома и железа. Основным достоинством метода является то, что кристаллизацию можно проводить значительно ниже температуры плавления получаемого соединения. Вместе с тем загрязнение элементами флюса и необходимость в очень точном регулировании температуры накладывают определенные ограничения на использование данного метода.

Отдельно следует выделить метод синтеза самораспространяющегося горения, основанного на использовании энергии окислительно-

восстановительных реакций в смеси исходных реагентов. Авторы работ [104, 168, 107, 162] использовали этот способ синтеза для получения соединений состава RE_6UO_{12} ($RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu, Y$). В качестве недостатка данного метода можно отметить наличие большого числа промежуточных стадий и высокую температуру синтеза ($1000 - 1400^\circ C$), что делает процесс трудоемким и энергозатратным.

Весьма распространенным и эффективным методом синтеза гидратированных оксидно-солевых соединений урана является осаждение из раствора. Этот метод заключается в последовательном сливании соответствующих реагентов. Путем осаждения из раствора, содержащего соль уранила и соответствующего металла, были синтезированы кристаллогидраты уранатов щелочных и щелочноземельных элементов с разным количеством молекул воды [13, 36, 59]. По аналогичной методике различными авторами в лабораторных условиях получены синтетический аналог Pb-содержащего минерала велсендорфит [175]. Недостатком данного способа синтеза является непостоянство состава осаждаемых продуктов, большая вероятность образования аморфных образцов со значительным содержанием примесей. К недостаткам можно отнести и длительность протекания реакции (7 – 9 дней).

С целью повышения степени кристалличности и сокращения времени синтеза урансодержащих соединений, реакцию осаждения из раствора зачастую проводят в гидротермальных условиях. Кроме того, гидротермальный метод позволяет синтезировать соединения, которые трудно или невозможно получить из низкотемпературного раствора, вследствие пренебрежимо малой растворимости исходных реагентов в воде в обычных условиях. Основными параметрами гидротермального синтеза, определяющими как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов, являются начальное значение pH среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе. Синтез осуществляется в автоклавах, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуры и давления в течение длительного времени.

Методом гидротермального синтеза были получены гидратированные уранаты Na [18, 60], Sr [61], Ca, Ba [175], Mg [176]. Этот же метод был использован авторами [98] для синтеза безводных уранатов марганца, кобальта, цинка и никеля. Преимуществами синтеза в гидротермальных условиях являются одностадийность проводимого процесса и сравнительно короткое время синтеза. Невозможность наблюдения за кристаллами в процессе роста и дороговизну оборудования следует отнести к недостаткам метода.

Таким образом, проведенный анализ литературных данных свидетельствует о существовании большого числа работ, в которых предложены методы синтеза безводных уранатов различных элементов и гидратированных уранатов щелочных и щелочноземельных элементов. В целом все известные методики отличаются разнообразием, которое проявляется не только в лежащей в основе реакции, но и в условиях и длительности протекания синтеза. Каждая из этих методик имеет свои достоинства и недостатки, но ни одна из них не является универсальной, позволяющей синтезировать кристаллогидраты уранатов всего ряда элементов. Для получения гидратированных уранатов d- и f-переходных элементов в данной работе наиболее целесообразно использовать метод осаждения из раствора в гидротермальных условиях, который позволяет синтезировать соединения с высокой степенью чистоты и кристалличности. Именно этот метод получил наиболее широкое применение для синтеза гидратов сложных соединений урана.

1.3. Строение и свойства уранатов

1.3.1. Общие принципы формирования структуры соединений урана (VI)

Для более полного понимания общих принципов и индивидуальных особенностей строения уранатов в данном разделе изложены основные закономерности формирования структур всех соединений урана (VI). Все

многообразие известных структур соединений урана (VI) объясняется образованием различных координационных полиэдров урана и последовательностью их связывания в кристаллической фазе. В структуре соединений уран (VI) реализует свои координационные возможности за счет образования полиэдров в виде тетрагональных, пентагональных и гексагональных бипирамид. Общий вид полиэдров урана (VI) изображен на рисунке 1.1.

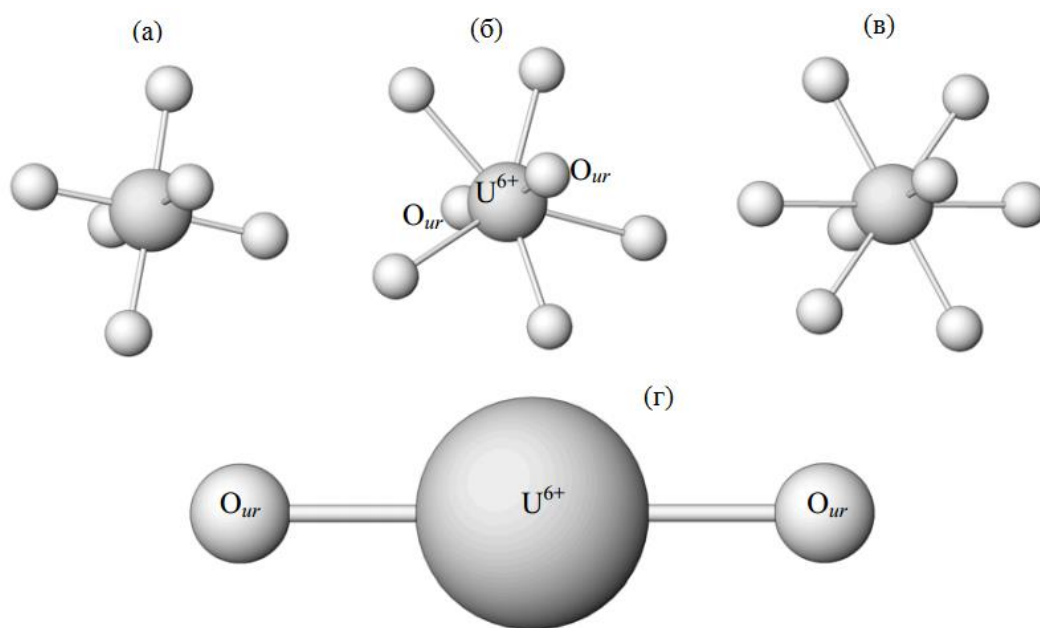


Рис. 1.1. Координационные полиэдры урана в урановых соединениях: а) квадратная бипирамида, б) пентагональная бипирамида, в) гексагональная бипирамида, г) уранильная группировка

В целом при рассмотрении геометрии координационных полиэдров урана следует выделить экваториальную плоскость, в которой располагаются 4, 5 или 6 атомов, в качестве которых наиболее часто представлены атомы кислорода. В последнем случае стерические факторы, связанные с размерами атомов ($r(\text{U(VI)}) = 0.8 \text{ \AA}$, $r(\text{O(II)}) = 1.32 \text{ \AA}$), зачастую приводят к размещению шести атомов кислорода не в самой экваториальной плоскости, а по обе стороны от нее и образованию, так называемого, волнистого или гофрированного кольца. Еще два атома кислорода во всех полиэдрах находятся по разные стороны от экваториальной плоскости и располагаются таким образом, что их группировка с атомом урана имеет линейную равноплечную или близкую к таковой форму и перпендикулярна к этой плоскости. Эта группировка, состоящая из трех

атомов, в центре которой располагается уран, а по краям кислород, исторически получила название уранильной группировки (рисунок 1.1.(г)). Неравноценность аксиальных и экваториальных атомов кислорода в полиэдре урана проявляется в различной способности к образованию связей с другими атомами. Практически полная реализация координационных возможностей аксиальных атомов кислорода объясняет неспособность к образованию новых устойчивых химических связей этими атомами. Экваториальные атомы кислорода, напротив, склонны к образованию связей с другими атомами, вследствие ненасыщенности их координационной емкости. Чаще всего экваториальные атомы кислорода принадлежат нескольким соседним полиэдрам урана или других структурообразующих элементов, образуя, таким образом, бесконечные цепочки. Последовательность связывания координационных полиэдров урана и других элементов в структуру определяют принадлежность кристаллического соединения к определенному типу. Несмотря на сложность и многообразие урансодержащих структур, систематизация всех известных в литературе структурных данных позволяет говорить о четырех наиболее возможных последовательностях связывания координационных полиэдров урана в структуру. Все они представлены на рисунке 1.2.

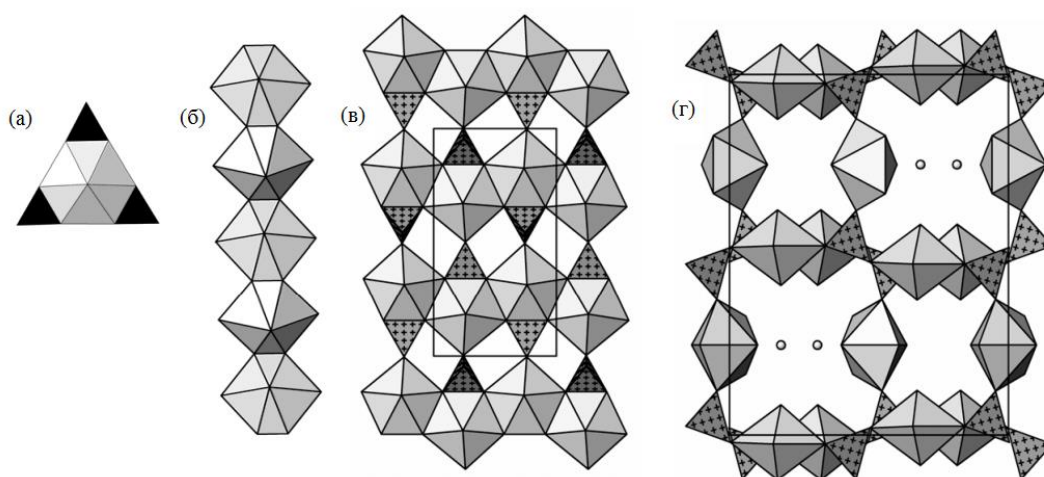


Рис. 1.2. Классификация структур, содержащих полиэдры урана: изолированные кластеры (а), цепочки (б), слои (в), каркасы (г)

Полиэдры урана (VI) могут быть связаны только с полиэдрами других структурообразующих атомов и в этом случае они образуют структуры, относящиеся к типу изолированных кластеров. Обобществление ребер полиэдров урана приводит к образованию цепочечных структур. Последние в свою очередь, могут быть различным образом связаны в бесконечные слои и образовывать наиболее распространенные слоистые структуры. Связывание полиэдров урана устойчивыми ковалентными связями в трехмерную структуру приводит к образованию наиболее устойчивых соединений каркасного типа.

Принадлежность соединений к тому или иному структурному типу во многом обуславливает их физические и химические свойства и тем самым определяет направление и эффективность их практического использования.

1.3.2. Уранаты d-переходных элементов

Как уже было отмечено ранее, исследованию фаз уранатов d-переходных элементов посвящено всего несколько работ, в которых встречается информация о безводных моно- и триуранатах различных элементов, кристаллогидратах триуранатов и редком минерале меди – ванденбрандеите.

Исследование моноуранатов d-переходных элементов с точки зрения особенностей свойств и строения позволили авторам [98, 146] выделить четыре группы, в рамках которых рассматриваемые соединения кристаллографически подобны и характеризуются аналогичными свойствами.

Первую группу моноуранатов составляют MnUO_4 , CoUO_4 , $\beta\text{-NiUO}_4$, ZnUO_4 и $\beta\text{-CdUO}_4$. Процессы термораспада соединений рассматриваемого ряда были изучены различными авторами на примере производных Mn, Co, Zn и Cd. Моноуранат Mn проявляет наибольшую термическую устойчивость среди рассматриваемых соединений и начинает разлагаться лишь при 1100-1200°C до смеси Mn_3O_4 и неидентифицированной фазы переменного состава [98]. Моноуранат Co стабилен до 900°C, после чего частичное удаление кислорода приводит к образования фазы $\text{CoUO}_{3.5}$, причем без изменения структуры [33,

98]. Дальнейшее повышение температуры до 1000°C способствует кристаллизации новой фазы состава CoUO_3 [33, 98]. Моноуранат Zn разлагается до ZnO и $\text{UO}_{2.6}$ при 925°C [98]. Распад $\beta\text{-CdUO}_4$ при 925°C , как и в случае производного Co , сопровождается частичным удалением кислорода и образованием фазы переменного состава CdUO_{4-x} [12]. Таким образом, моноуранаты первой группы проявляют высокую термическую устойчивость, которая наиболее характерна для соединений с каркасным или цепочечным типом структуры.

Подтверждением аналогичного функционального состава и строения уранатов в рамках рассматриваемой группы являются результаты ИК-спектроскопических исследований производных Mn , Co , Ni и Zn , выполненные авторами [98, 103]. Спектры, исследуемых в данной работе моноуранатов, характеризуются одинаковым числом близких по положению и интенсивности полос поглощения, что свидетельствует об аналогичном координационном окружении атомов урана и элемента M в структурах соединений этой группы. Рентгеноструктурные исследования моноураната Mn показали, что соединения данного ряда имеют цепочечную структуру типа рутил [146, 163]. Координационными полиэдрами урана и металла в рассматриваемых моноуранатах являются искаженные октаэдры, объединение которых в бесконечные цепочки осуществляется по общим ребрам в экваториальной плоскости многогранников. Аксиальные атомы кислорода в MO_6 занимают экваториальное положение соседнего UO_6 и наоборот, формируя, таким образом, трехмерную кристаллическую структуру. На рисунке 1.3 представлена кристаллическая структура MnUO_4 и строение полиэдров урана и марганца.

Ко второй группе кристаллографических и функциональных аналогов относятся моноуранаты $\alpha\text{-NiUO}_4$, FeUO_4 и CrUO_4 . Аналогично ранее рассмотренным моноуранатам, соединения данного ряда проявляют высокую термическую устойчивость и распадаются до смеси оксидов при 920°C , 840°C и 1250°C , соответственно [98]. Результаты ИК-спектроскопических исследований

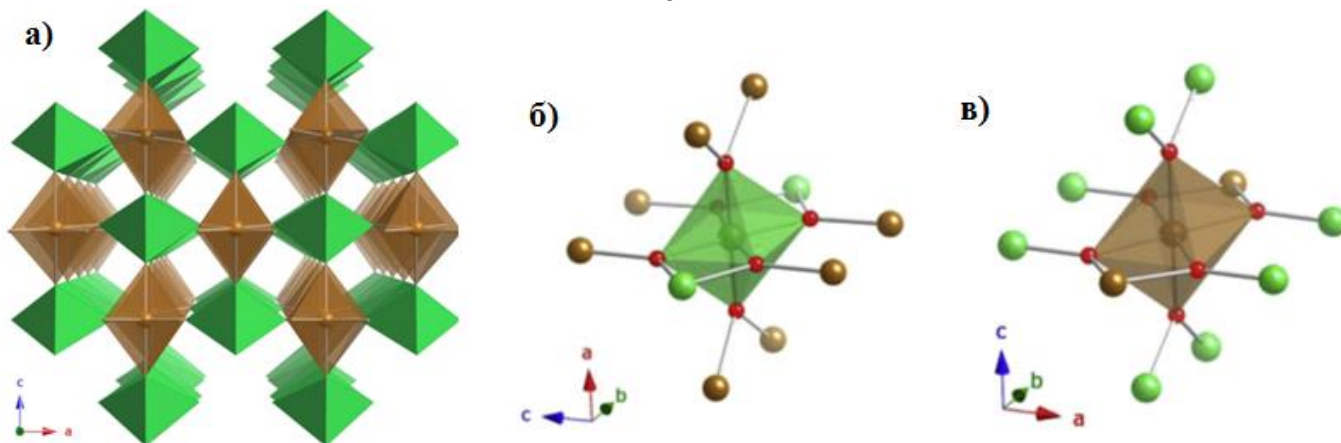


Рис. 1.3. Кристаллическая структура MnUO_4 . Полиэдры урана представлены зеленым цветом, а марганца – коричневым.

представленные в работе [98], указывают на полное функциональное подобие соединений в рамках рассматриваемого ряда и строение отличное от первой

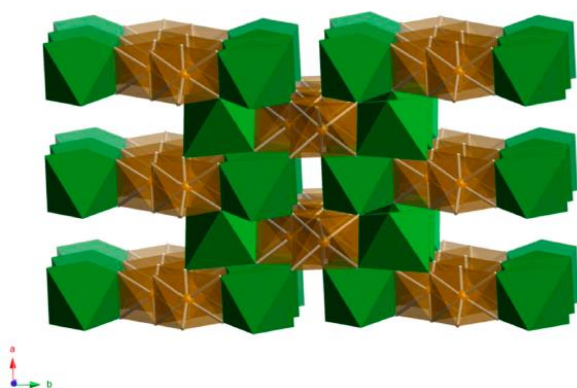


Рис. 1.4. Кристаллическая структура FeUO_4

группы моноуранатов. $\alpha\text{-NiUO}_4$, FeUO_4 и CrUO_4 также имеют цепочечный тип структуры, основу которой составляют связанные между собой октаэдры UO_6 и MO_6 . Однако, в отличие от предыдущей группы соединений, объединение полиэдров металлов в бесконечные зигзагообразные цепочки осуществляется

по двум общим ребрам (рис. 1.4 и 1.5) [146].

Единственным представителем третьей группы является $\alpha\text{-CdUO}_4$, который имеет слоистое строение [182]. Подтверждением этому является относительно низкая термическая устойчивость рассматриваемого моноураната. При 720°C $\alpha\text{-CdUO}_4$ переходит в β -модификацию, которая, в свою очередь распадается при 925°C [12].

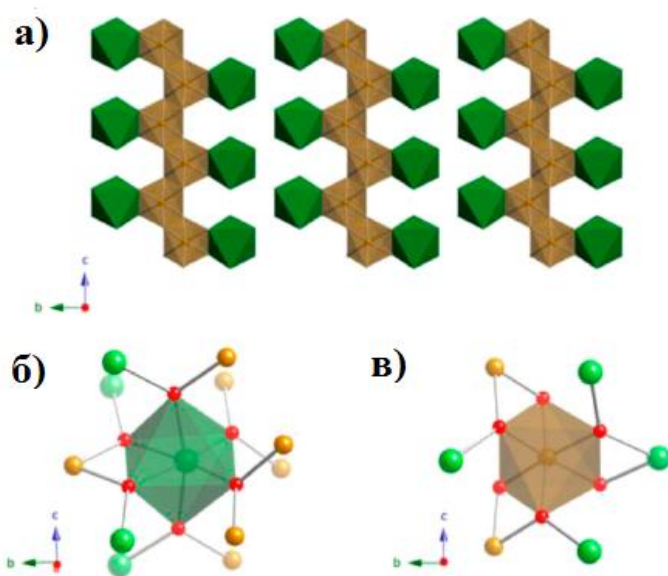


Рис. 1.5. а) строение слоев в структуре FeUO_4 ; б) строение полиэдров урана; в) строение полиэдров железа. — атом O, — атом U, — атом Fe.

Основу структуры α - CdUO_4 составляют чередующиеся слои, образованные гексагональными бипирамидами урана UO_8 и кадмия CdO_8 [182]. В научной литературе отсутствует какая-либо информация об исследованиях функционального состава α -модификации моноураната кадмия.

Моноуранат меди составляет четвертую группу и отличается от всех ранее рассмотренных моноуранатов d-переходных элементов кристаллографическими и другими характеристиками. Моноуранат меди стабилен до 900°C , после чего разлагается с образованием новой фазы состава CuU_2O_7 [98]. ИК-спектроскопические исследования представлены в работах [98, 103]. Структура моноураната меди относится к цепочечному типу [98, 163]. Геометрическое искажение координационных полиэдров меди, наблюдаемое для большинства его соединений, характерно и для моноураната Cu(II) и хорошо согласуется с эффектом Яна-Теллера.

Таким образом, проведенный анализ научных публикаций показал существование целого ряда безводных моноуранатов d-переходных элементов, которые отличаются строением и свойствами. Кристаллическая структура моноуранатов определяется в первую очередь атомом урана, который в октаэдрическом или гексагональном окружении кислорода составляет основу цепочек или слоев. Объединение в трехмерную кристаллическую решетку осуществляется за счет атомов металлов, расположенных между цепочками или слоями. Изменение структуры в ряду рассматриваемых соединений, вероятно, обусловлено ростом размерных параметров атомов металлов при переходе от Cr к Cd [146].

Соединения d-переходных элементов, относящиеся к группе триуранатов, напротив, характеризуются формульной, рентгенографической и функциональной аналогией, что находит отражение в близости их свойств. В литературе имеется информация о существовании производных Mn , Co , Zn , Cu , Ni и Fe . Исследованиям термической устойчивости безводных триуранатов посвящены работы [34, 98], результаты которых свидетельствуют о разложении производных Mn и Co при температурах 1015 и 965°C , соответственно, на

моноуранат и оксид урана, производных Zn, Ni и Fe при температурах 930, 980 и 910°C на смесь оксидов соответствующих металлов и урана, производного меди при температуре 900°C на $\text{Cu}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и U_3O_8 . Результаты ИК-спектроскопических исследований триуранатов свидетельствуют об аналогичном функциональном строении всех соединений. В целом, ИК-спектры триуранатов имеют аналогичный вид, а незначительное отличие в положении полос поглощения, является следствием различной степени искажения полиэдров, обусловленной изменением размерных параметров атомов в ряду d-переходных элементов. Основу кристаллической структуры триуранатов составляют бесконечные слои, образованные пентагональными и гексагональными бипирамидами урана, объединение которых в трехмерную кристаллическую решетку осуществляется за счет атомов металлов [83, 98, 103].

Подводя итог анализу имеющихся научных данных, относящихся к безводным триуранатам d-переходных элементов, следует отметить их кристаллографическую и функциональную аналогию. Изменение ионных радиусов d-переходных элементов находит отражение лишь в закономерном уменьшении параметра “с” кристаллической решетки триуранатов [98], а не в модификации структуры, как наблюдается в моноуранатах. Это, вероятно, обусловлено большим содержанием урана в структурной единице и как следствие меньшим влиянием размерного параметра d-переходного элемента на строение рассматриваемых соединений.

Единственным известным природным уранатом переходных элементов является ванденбрандеит - минерал меди. В работах [55, 71, 157] были проведены термические исследования образцов минерала, результаты которых показали убыль массы, связанную с дегидроксилированием при 250–380°C, а также распад соединения до смеси моно- и триуранатов меди в области 900°C. Современные знания о строении минерала связаны с результатами спектроскопических исследований Ботто [55]. Они показали наличие пяти связей U-O в экваториальной плоскости и двух коротких связей, характерных для уранила. Объ-

единение слоев осуществляется за счет аксиальных атомов кислорода урановых бипирамид, которые в то же время являются вершинами полиэдров металла. Положение атомов водорода в решетке было изучено авторами [55] методом нейтронографии, результаты которой показали наличие в структуре групп OH, расположенных в экваториальной плоскости полиэдров урана. В итоге проведенных исследований в структуре было определено наличие OH-групп и написана химическая формула $\text{Cu}[(\text{UO}_2)(\text{OH})_4]$.

Несмотря на высокую теоретическую и практическую значимость весьма малоизученными остаются кристаллогидраты уранатов переходных элементов. Авторами [176] синтезированы и исследованы пентагидраты триуранатов никеля и марганца. В рамках рассматриваемой работы методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии были изучены процессы термораспада и дегидратации кристаллогидратов триуранатов никеля и марганца. Результаты исследований показали, что процесс дегидратации протекает в четыре этапа в широком температурном интервале. Удаление первых молекул цеолитной воды наблюдается при температурах ниже 125°C для Mn и 175°C для Ni. Температура удаления последующих молекул воды достаточно высока и может указывать на то, что вода структурно связана и удерживается в составе уранатов не только H-связями. Авторами работы были определены рентгенографические характеристики поликристаллических образцов триуранатов никеля и марганца и рассчитаны параметры элементарных ячеек, которые близки для обоих производных в рамках орторомбической сингонии. Структура кристаллогидратов триуранатов марганца и никеля по мнению авторов относятся к слоистому типу, а их формула может быть записана в следующем виде: $\text{M}^{2+}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2]^{2-} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В научных работах [1, 44] представлены результаты исследования возможности существования представительного ряда кристаллогидратов уранатов d-переходных элементов, выполненных с участием автора данной диссертации. В рамках этих работ были синтезированы индивидуальные фазы кристаллогидратов триуранатов Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd. Комплекс полученных результатов

позволил авторам сформулировать общие закономерности и принципы формирования структуры уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot nH_2O$. В расширение и дополнение этих исследований, направленных на развитие химии соединений урана (VI), кристаллогидраты триуранатов Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd были выбраны в качестве объектов в настоящей диссертационной работе.

Подводя итог имеющихся научных публикаций можно утверждать, что уран структурно и химически совместим с d-переходными элементами в составе уранатов различного состава. Известны работы, в которых изучен состав, строения и свойства безводных моно- и триуранатов d-переходных элементов. Информация о кристаллогидратах ограничивается несколькими работами, в которых описаны производные меди, никеля и марганца. Однако, прогнозирование форм существования и миграции урана в окружающей среде невозможно без информации о химической и структурной совместимости урана (VI) с различными элементами в водных растворах. Исследование состава, строения и свойств гидратов уранатов d-переходных элементов имеет не только практическую, но и теоретическую значимость. На их примере могут быть установлены кристаллохимические границы существования морфотропных рядов, изучена взаимосвязь между элементным составом соединений урана, особенностями строения и свойствами.

1.3.3. Уранаты f-переходных элементов

Среди индивидуальных кристаллических фаз уранатов РЗЭ известны соединения состава RE_6UO_{12} (RE - Y, La, Ln за исключением Ce и Er) [97, 104, 107, 108, 109, 110, 151, 162, 168]. Имеющаяся в научной литературе информация посвящена преимущественно их синтезу в лабораторных условиях, определению кристаллографических характеристик, определению теплоемкости и исследованиям теплофизических свойств. Каких-либо сведений о функциональном составе и строении, термической и химической устойчивости RE_6UO_{12} в литературе нет. Результаты рентгенографических

исследований рассматриваемых соединений свидетельствуют об их полном кристаллографическом подобии. Соединения данного ряда имеют каркасный тип структуры. В их структуре атом урана окружен шестью атомами кислорода и образует полиэдр в виде искаженного октаэдра [97], в котором все связи уран – кислород равноценны и уранильная группировка не может быть выделена как самостоятельная единица, отличающаяся по характеристикам от других связей урана.

Кристаллогидраты уранатов РЗЭ являлись объектами исследований, выполнявшихся на химическом факультете Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского [1, 41]. При непосредственном участии автора настоящей диссертационной работы были получены уранаты состава $M^{III}U_2O_{7.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd). Исследования соединений данного ряда были направлены на

Таким образом, проведенный анализ литературных данных свидетельствует о малочисленности работ, посвященных изучению уранатов редкоземельных элементов. Необходимо отметить практически полное отсутствие публикаций, относящихся к кристаллогидратам уранатов РЗЭ. Однако, результаты изучения процессов химической и кристаллографической совместимости урана с РЗЭ в водных растворах, исследования состава, строения и свойств образующихся соединений необходимы для развития фундаментальных задач радиохимии и неорганической химии. Знания в этой области важны и для оптимизации безопасной работы предприятий ядерного энергетического комплекса.

1.3.4. Уранаты свинца

Накопление радиогенного свинца и его совместное существование с ураном в урановых месторождениях является основополагающим фактором, определившим формирование минеральных образований на их основе. В этой связи, начиная с первой половины XX века, уранаты свинца являются весьма

распространенными объектами исследования в геохимии. В таблице 1.4 представлены все известные к настоящему времени минералы U (VI) и Pb. Характерной особенностью строения уранатов свинца природного происхождения является наличие выраженного слоистого мотива. Отрицательно заряженные слои, образованные тетрагональными и пентагональными бипирамидами урана, объединены в трехмерную кристаллическую решетку посредством катионных форм свинца и молекул воды, расположенных в межслоевом пространстве. В таблице 1.4 приведены соотношения атомов свинца и шестикоординированного (^{VI}U) и семикоординированного (^{VII}U) урана в элементарной ячейке уранатов свинца. Следует отметить, что при переходе от вандендрисшеита к сприггиту прослеживается увеличение содержания свинца в структурной единице, сопровождающееся возрастанием соотношения $^{VI}U: ^{VII}U$.

Таблица 1.4.

Минералы U (VI) и Pb

Название	Формула	Pb:U	$^{VI}U:$ ^{VII}U	Ссылка
вандендрисшеит	$Pb_{1.57}[(UO_2)_{10}O_6(OH)_{11}](H_2O)_{11}$	1:6.36	нет ^{VI}U	[58, 82, 86, 154, 157]
фурмарьерит	$Pb_{1-x}[(UO_2)_6O_{3-2x}(OH)_{4+2x}](H_2O)_4$	1:4.00	нет ^{VI}U	[82, 87, 114, 139, 155]
ришетит	$M_xPb_{8.15}[(UO_2)_{18}O_{18}(OH)_{12}]_2(H_2O)_{41}$	1:4.15	нет ^{VI}U	[64, 140]
масюйит	$Pb[(UO_2)_3O_3(OH)_2](H_2O)_3$	1:3.00	нет ^{VI}U	[63, 82]
кюрит	$Pb_3[(UO_2)_8O_8(OH)_6](H_2O)_3$	1:2.67	1:3.00	[68, 70, 86, 113, 120, 137, 156, 169, 180]
саурит	$Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2](H_2O)_4$	1:2.50	1:4.00	[138]
волсендорфит	$(Pb_{6.16}Ba_{0.36})[(UO_2)_{14}O_{19}(OH)_4](H_2O)_{12}$	1:2.15	1:3.67	[57, 82, 84, 143]
сприггит	$Pb_3[(UO_2)_6O_8(OH)_2](H_2O)_3$	1:2.00	1:2.00	[56]

Данные термической устойчивости минеральных образований U (VI) и Pb представлены в работах [169, 175]. Процесс дегидратации начинается при

температурах ниже 100°C. Такие низкие температуры связаны с удалением цеолитной воды, входящей в структуру природных уранатов свинца. Процесс дегидратации завершается при температурах 700–900°C и сопровождается разрушением кристаллической структуры до смеси оксидов урана и свинца [169, 175].

Результаты ИК-спектроскопических исследований минеральных образований кюрита [87, 169] и сприггита [56] приведены в соответствующих работах.

Таким образом, уран и свинец неразрывно связаны в различных минеральных образованиях и прежде всего в радиоактивных семействах урана-235 и урана-238, в составе которых их можно считать вечными спутниками. В этой связи изучение химической и структурной совместимости урана и свинца с образованием индивидуальных кристаллических фаз следует считать необходимым этапом исследования при реализации различных схем разделения радиоактивных семейств урана на составляющие их нуклиды.

1.4. Состояние уранатов в водных растворах

Прогнозирование форм существования и миграции урана в условиях окружающей среды и технологических процессах неизбежно затрагивает вопросы растворимости и химической устойчивости урановых соединений в водных растворах. За многолетнюю историю исследования состояния сложных соединений урана в водных растворах были определены растворимости силикатов, германатов, ванадатов, фосфатов, арсенатов. Наименее изученными с точки зрения химической устойчивости оказались уранаты. Уранаты могут образовываться при взаимодействии урана с катионами различных элементов и в этой связи являются возможными формами связывания урана в природной среде и на различных стадиях ядерного топливного цикла. Сведения об их растворимости, состоянии в водных растворах и термодинамических свойствах необходимы в решении ряда экологических вопросов, связанных с

загрязнением грунтовых вод и почв урановыми отходами. Большинство работ, посвященных исследованию состояния уранатов в водных растворах и определению их термодинамических характеристик, затрагивает производные щелочных и щелочноземельных элементов [23, 72, 75-77, 80, 81, 124, 126-132, 134, 135, 165]. Научная информация о химической устойчивости уранатов d-переходных элементов в водных растворах ограничивается единственной публикацией, в которой исследованы соединения никеля и марганца [176]. Авторами работы была определена растворимость кристаллогидратов уранатов с общей формулой $M^{II}U_3O_{10} \cdot 4H_2O$ в интервале кислотности при pH 4.1 – 6.6. На основе экспериментальных данных с учетом комплексообразования урана в водных растворах были рассчитаны константы гетерогенных реакций растворения уранатов никеля и марганца и предприняты попытки моделирования состояния исследуемых соединений в интервале кислотности при pH 2 – 12. Полученные значения pK_{sp} составили для $NiU_3O_{10} \cdot 4H_2O$ (87.7 ± 4.0) и для $MnU_3O_{10} \cdot 4H_2O$ (86.2 ± 4.0). В целом, грамотно поставленный эксперимент не ставит под сомнение достоверность, полученных в работе, результатов. Однако единичное определение растворимости лишь производных никеля и марганца без учета возможной конверсии уранатов в водных растворах и без анализа равновесных донных фаз не позволяют составить какого-либо представления о химической устойчивости кристаллогидратов триуранатов d-переходных элементов. Здесь же следует отметить полное отсутствие публикаций, посвященных термодинамике исследуемых соединений.

Обращает на себя внимание отсутствие информации о растворимости соединений урана и редкоземельных элементов, вопреки безусловному образованию лантаноидов в процессе деления ядер урана. Определению теплоемкости и вычислению термодинамических характеристик уранатов РЗЭ состава RE_6UO_{12} посвящены работы [104, 107, 108, 110 151].

Несмотря на существование многочисленных минеральных образований на основе урана и свинца к настоящему времени определена химическая

устойчивость лишь синтетического аналога велсендорфита [175]. Авторы исследования ограничились определением растворимости в интервале кислотности от 3.90 до 6.10. Полученные значения S находятся на уровне 10^{-5} моль/л и увеличиваются при переходе к более кислой среде. С точки зрения термодинамики среди всех уранатов свинца изучен лишь минерал кюрит [124] и синтезированные в лабораторных условиях $PbUO_4$ и Pb_3UO_6 [141].

Подводя итог анализу научных публикаций в области исследования уранатов d-, f-переходных и некоторых других элементов следует отметить немногочисленность данных, посвященных химической устойчивости этих соединений в водных растворах. Известно всего две публикации, которые относятся к изучению растворимости триуранатов двух d-переходных элементов и Pb-содержащего велсендерфита. При этом в имеющихся работах не установлены кислотно-основные границы существования уранатов, не учитывается возможная конверсия в водных растворах и не затрагивается вопрос об установлении равновесия в гетерогенной системе. В этой связи имеющиеся исследования можно считать лишь ориентировочными. Публикации, посвященные термодинамике уранатов, также носят единичный характер. Однако информация об их состоянии в водных растворах и термодинамических свойствах позволяет проводить моделирование поведения урана в реальных условиях и устанавливать закономерности изменения свойств в зависимости от состава и строения соединений.

Таким образом, исследования уранатов d- и f-переходных элементов, изучение их состава, строения и свойств отличаются своевременностью и высокой научной и практической значимостью. Исследование процессов химической и кристаллохимической совместимости урана с различными элементами, установление особенностей строения образующихся соединений, изучение их состояния в водных растворах и термодинамических характеристик являются необходимыми этапами успешного решения ряда радиоэкологических проблем. Знания в этой области позволят объективно

оценить и спрогнозировать уровень потенциальной экологической опасности от использования уранового сырья и обеспечить безопасное функционирование предприятий ядерного топливного цикла. Всестороннее исследование новых соединений урана способствует развитию фундаментальной радиохимии и кристаллохимии.

Для достижения поставленных в диссертации целей исследования сформулированы следующие задачи:

- разработать воспроизводимые методики синтеза, позволяющие получать индивидуальные кристаллические фазы кристаллогидратов уранатов ряда d-, f-переходных и некоторых других элементов;
- изучить состав, строение и термическую устойчивость полученных соединений методами рентгенографии, рентгенофлуоресцентной спектromетрии, спектрофотометрии, дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии и другими современными методами исследования;
- установить закономерности химической и структурной совместимости элементов в составе индивидуальных кристаллических уранатов в зависимости от размера, вида структурообразующих атомов и их электронного строения;
- исследовать состояние уранатов в водных растворах, включая изучение качественного и количественного состава равновесных растворов и твердых фаз, установление кислотно-основных границ существования соединений, идентификацию продуктов их конверсии, определение химической устойчивости и растворимости соединений;
- разработать физико-химическую модель описания гетерогенных водно-солевых систем исследуемых соединений, позволяющую проводить расчеты констант равновесия реакций растворения, произведений растворимости и функций Гиббса образования уранатов;

- осуществить моделирование состояния исследуемых соединений в водных растворах в широком интервале кислотности, включающая построение диаграмм состояния урана (VI) и других структурообразующих элементов в равновесных водных растворах и твердых фазах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. РЕАКТИВЫ, АППАРАТУРА, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ УРАНАТОВ d-, f- ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.1. Используемые реактивы и оборудование

При выполнении работы были использованы реактивы, указанные в таблице 2.1. Выбор марки реактивов определялся имеющимися возможностями и удовлетворял поставленным в работе задачам.

Таблица 2.1.

Использованные реактивы и их квалификация

Реактив	Квалификация	Реактив	Квалификация
UO ₃	ч.д.а.	HNO ₃	х.ч.
MnSO ₄ ·5H ₂ O	х.ч.	HCl	х.ч.
CoSO ₄ ·7H ₂ O	х.ч.	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	х.ч.
NiSO ₄ ·7H ₂ O	х.ч.	NaOH	х.ч.
CuSO ₄ ·5H ₂ O	х.ч.	H ₂ O ₂	х.ч.
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	х.ч.	KOH	х.ч.
CdSO ₄ ·8H ₂ O	х.ч.	I ₂	х.ч.
Pb(NO ₃) ₂	х.ч.	Na ₂ SO ₃	х.ч.
A ^{III} Cl ₃ , A ^{III} (NO ₃) ₃ , A ₂ ^{III} O ₃ (A ^{III} – Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb)	ч.д.а.	MgCl ₂	х.ч.
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	х.ч.	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	х.ч.
CH ₃ COOH	х.ч.	нитрозо-R-соль	ч.д.а.
NH ₄ OH	х.ч.	диметилглиоксим	ч.д.а.
HClO ₄	х.ч.	ксиленоловый оранжевый	ч.д.а.
арсенazo III	ч.д.а.	Na ₂ -ЭДТА	х.ч.
сульфарсазен	ч.д.а.	KBr	ч.д.а.

2.2. Методы синтеза исследуемых уранатов

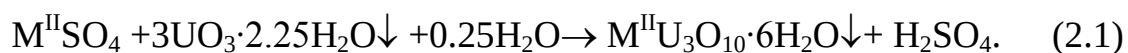
Для изучения уранатов d-, f- переходных элементов необходимы индивидуальные фазы этих соединений с высокой степенью чистоты и кристалличности. В этой связи на первом этапе работы было синтезировано 22 соединения урана (VI), 18 из которых были получены впервые. Научная новизна синтетической части работы заключалась в разработке новых методик синтеза уранатов d-, f-переходных элементов, позволяющих получать кристаллические фазы соединений с возможностью их использования в дальнейших исследованиях.

Проведенный анализ литературных данных показал, что существуют различные способы синтеза уранатов, однако, наиболее подходящим для получения кристаллогидратов является метод синтеза в гидротермальных условиях. Именно этот способ и был выбран для получения исследуемых уранатов. В данной работе в качестве исходных реагентов были использованы гидратированный оксид урана (VI) в форме скупита и соль соответствующего элемента. На основании проведенных исследований было установлено, что состав, степень чистоты и кристалличности получаемых продуктов реакции определяются различными факторами. К ним относятся кислотность среды и соотношение исходных реагентов, температура и продолжительность синтеза. Отличительной особенностью существования урана (VI) в водных растворах является образование разнообразных ионно-молекулярных форм в зависимости от кислотности раствора. Такое многообразие форм существования основного структурообразующего элемента находит отражение и в различном составе продуктов реакций. В этой связи одной из важнейших характеристик синтеза, обуславливающей образование соединений определенного состава, является кислотность среды. Проведение реакций синтеза в слабокислой и нейтральной средах позволяет получать кристаллогидраты с большим количеством урана в расчете на формульную единицу соединения. Еще одним немаловажным параметром, определяющим эффективность синтеза исследуемых соединений,

является соотношение исходных реагентов. При недостатке соли элемента M^k , наряду с образованием уранатов, в условиях синтеза наблюдается гидролиз скупита и образование гидроксида уранила. Обе реакции протекают конкурентно, в результате чего в твердую фазу выделяется смесь соединений в различных соотношениях. Уменьшение температуры синтеза приводит к образованию кристаллического продукта с примесью аморфной фазы, что проявляется в уширении дифракционных пиков на рентгенограммах. Так же следует отметить, что степень чистоты и кристалличности получаемых образцов зависит от времени синтеза. В представленном исследовании при разработке методик синтеза руководствовались необходимостью получения кристаллического продукта за минимальный период времени. Ниже представлены оптимальные условия протекания реакций и подробно изложены методики получения уранатов d-, f-переходных элементов и свинца.

2.2.1. Синтез уранатов d-переходных элементов

Синтез уранатов d-переходных элементов осуществляли в гидротермальных условиях по следующей реакции:

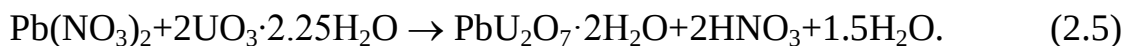


Для этого навеску скупита $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ массой 500 мг заливали раствором сульфата соответствующего элемента в мольном соотношении 1:5 ($pH \approx 5$). Полученную реакционную смесь переносили в тefлоновую ампулу и нагревали в стальном герметичном автоклаве при $200^\circ C$ в течение 2 недель. Полученный осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

2.2.2. Синтез уранатов свинца

Уранаты свинца получали взаимодействием скупита с нитратом свинца в мольном соотношении 1 : 5 в гидротермальных условиях. Выдерживание

стального герметичного реактора с реакционной смесью при 200°C в течение 20 часов приводит к образованию соединения состава $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соответствии со следующей реакцией:



Увеличение длительности синтеза приводит к получению продукта с большим числом атомов урана в пересчете на формульную единицу. Так, проведение синтеза в аналогичных условиях в течение 40 часов способствует образованию ураната свинца с общей формулой $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по реакции:



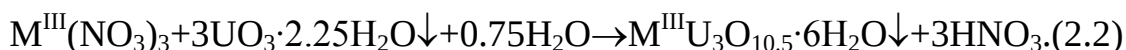
Образовавшиеся осадки отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

2.2.3. Синтез уранатов f-переходных элементов

В процессе синтеза уранатов f-переходных элементов нами было установлено, что в зависимости от кислотности среды и вида участвующего в реакции редкоземельного элемента могут быть получены соединения различного состава. Так, триуранаты с общей формулой $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образуются в слабокислой среде при участии в синтезе солей La, Ce, Pr и Nd. Проведение реакций синтеза в нейтральной среде приводит к получению семейства кристаллогидратов гексауранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_6\text{O}_{19.5} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy). В слабощелочной среде Dy и следующие за ним РЗЭ, включая Y, образуют безводные диуранаты состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$.

Синтез уранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd)

Кристаллогидраты триуранатов La, Ce, Pr и Nd синтезировали в гидротермальных условиях по реакции:



Для этого навеску скупита $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ массой 100 мг заливали раствором нитрата соответствующего редкоземельного элемента в мольном соотношении 1:5. Тefлоновую ампулу с реакционной смесью нагревали в стальном герметичном реакторе при 200°C в течение 5 ч. В гидротермальных условиях происходит растворение скупита с параллельно протекающей кристаллизацией из раствора новой фазы состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd). Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Синтез уранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_6\text{O}_{19.5} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)

Кристаллогидраты гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy были получены в гидротермальных условиях взаимодействием скупита с перхлоратами соответствующих элементов. Для создания необходимого значения кислотности среды оксиды лантаноидов растворяли в эквивалентном количестве хлорной кислоты. Затем полученный раствор ($\text{pH} \approx 6$) отделяли от нерастворившегося осадка фильтрованием. Исходные реагенты в мольном соотношении $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O} : \text{M}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_3 = 1 : 5$ переносили в тefлоновую ампулу и выдерживали в герметичном реакторе при температуре 200°C в течение 20 ч. Образовавшиеся осадки отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Реакция получения уранатов $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_6\text{O}_{19.5} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) может быть представлена в следующем виде:



Синтез уранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$ (M^{III} – Y, Dy, Ho, Er, Yb)

Для получения уранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$ (M^{III} – Y, Dy, Ho, Er, Yb) также был использован метод синтеза в гидротермальных условиях. Для этого в тefлоновую ампулу помещали навеску скупита массой 100 мг и заливали ее раствором $\text{M}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_3$ ($\text{pH} \approx 7-8$). Мольное соотношение исходных реагентов в смеси $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O} : \text{M}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_3$ составляло 1 : 5. Тefлоновую ампулу с реакцион-

ной смесью нагревали в стальном герметичном автоклаве при 200°C в течение 20 ч. Затем образовавшиеся осадки отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Реакция получения уранатов $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} - Y, Dy, Ho, Er, Yb) может быть представлена в следующем виде:



2.2.4. Синтез скупита

В данной работе в качестве исходного реагента при синтезе всех исследуемых уранатов был использован гидратированный оксид U(VI) в форме скупита с брутто-формулой $UO_3 \cdot 2.25H_2O$. Гидратированный оксид U(VI) является источником основных функциональных групп (гидроксидные и уральнильные группы, уран-кислородные полиэдры), необходимых для формирования любого из представителей сложных кислородных соединений U (VI). Подтверждением этому служит участие минералов гидратированных оксидов U(VI) в генезисе зарождения и формирования различных урановых образований в природных условиях.

В нашем исследовании для получения синтетического аналога минерала скупита была использована методика синтеза, подробно описанная в [25]. Мы приведем здесь основные этапы синтеза скупита. К 25 мл раствора UO_2Cl_2 с концентрацией 0.34 моль/л, нагретого до 40°C, приливали по каплям 100 мл раствора H_2O_2 (1 : 10) для осаждения труднорастворимого пероксида урана $UO_4 \cdot 2H_2O$. Полученный раствор с осадком выдерживали при комнатной температуре в течение 1 часа, после чего осадок отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре (25°C). Образовавшийся $UO_4 \cdot 2H_2O$ разлагали до UO_3 нагреванием в течение 1 часа в сушильном шкафу при 200°C. Свежеприготовленный оксид U (VI) гидратировали парами H_2O при температуре кипения воды в течение 0.5 часа.

Таким образом, на первом этапе работы были разработаны воспроизводимые методики синтеза уранатов d-, f-переходных элементов и свинца. С помощью разработанных методик были получены образцы соединений с необходимой степенью чистоты и кристалличности, которые на следующих этапах были использованы для исследования состава, строения и свойств.

2.3. Методы исследования состава, строения и свойств уранатов d-, f-переходных и других элементов

2.3.1. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Для изучения элементного состава уранатов d-, f-переходных и других элементов был выбран метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии, поскольку он позволяет проводить прецизионный и высокочувствительный элементный анализ твердых образцов без разрушения их структуры с сохранением всего комплекса свойств. Содержание урана, d-переходных, редкоземельных и других элементов определяли методом фундаментальных параметров с поправочными коэффициентами чувствительности, установленными по стандартным образцам. Стандартные образцы готовили путем смешивания оксидов соответствующих элементов и урана в эквивалентных соотношениях и растиранием полученной смеси. Для удаления влаги оксиды предварительно прокаливали при необходимой температуре [21]. Аналитические линии и энергетические каналы определяемых элементов представлены в Таблице 2.2. Интенсивность флуоресцентного рентгеновского излучения исследуемых уранатов и стандартных образцов измеряли с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-900 HL фирмы Shimadzu. Для проведения анализа напряжение рентгеновской трубки устанавливали 50 кВ при силе тока 100 мкА. Число фотонов характеристического рентгеновского излучения элементов пробы фиксировали в течение 100 с. Интенсивность флуоресцентного излучения как функцию массовой доли элемента в соединении измеряли в виде скорости счета в

секунду. Результаты анализа пересчитывали на массовые доли оксидов соответствующих элементов. Определенные содержания указанных элементов в твердой фазе совпадали с расчетными значениями в пределах погрешности 0.5%. При пересчете также учитывали присутствие в соединениях кристаллизационной воды, которую определяли предварительно методом гравиметрии.

Таблица 2.2.

Условия проведения рентгенфлуоресцентного анализа

Элемент	Аналитическая линия		Канал, кЭв	Элемент	Аналитическая линия		Канал, кЭв
	Обозначение	Энергия, кЭв			Обозначение	Энергия, кЭв	
U	$L_{\alpha 1}$	13.616	13.38-13.88	Ce	$L_{\alpha 1}$	4.840	4.64-5.04
Mn	K_{α}	5.895	5.70-6.10	Pr	$L_{\alpha 1}$	5.034	4.84-5.24
Co	K_{α}	6.925	6.72-7.12	Nd	$L_{\alpha 1}$	5.231	5.04-5.44
Ni	K_{α}	7.473	7.28-7.68	Sm	$L_{\alpha 1}$	5.636	5.44-5.84
Cu	K_{α}	8.042	7.84-8.24	Eu	$L_{\alpha 1}$	5.848	5.64-6.04
Zn	K_{α}	8.632	8.44-8.84	Gd	$L_{\alpha 1}$	6.058	5.86-6.26
Cd	K_{α}	23.110	22.72-23.52	Dy	$L_{\alpha 1}$	6.495	6.3-6.7
Pb	$L_{\beta 1}$	12.620	12.38-12.88	Ho	$L_{\alpha 1}$	6.720	6.52-6.92
Y	K_{α}	14.934	14.7-15.2	Er	$L_{\alpha 1}$	6.949	6.74-7.14
La	$L_{\alpha 1}$	4.651	4.46-4.86	Yb	$L_{\alpha 1}$	7.416	7.22-7.62

2.3.2. Гравиметрия

Массовую долю воды в образцах определяли гравиметрическим методом. Для этого образцы соединений массой 0.1 – 0.2 г нагревали при необходимой температуре от 50 до 1100°C до постоянной массы. Для исключения адсорбции молекул воды из воздуха образцы охлаждали в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция, после чего взвешивали на аналитических весах AUX 220 фирмы Shimadzu с точностью ± 0.0001 г. Содержание воды рассчитывали по разности массы образца до и после прокаливания.

2.3.3. Рентгенография

Рентгенография представляет собой эффективный метод исследования кристаллических соединений, основанный на принципе дифракции рентгеновского излучения. В нашей работе рентгенография была использована для определения рентгенографических характеристик полученных соединений, установления их фазовой индивидуальности и степени кристалличности, идентификации продуктов дегидратации, термораспада и конверсии в гетерогенных водно-солевых системах. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu с использованием излучения CuK_α и сцинтилляционного счетчика. Погрешность определения дифракционных углов $\Delta\theta^\circ$ составляла $\pm 1.5^\circ$. Погрешности, обусловленные геометрическими факторами, были исключены введением поправок, определенных при измерении положения пиков эталонного вещества NaCl. Идентификацию продуктов конверсии осуществляли с помощью международной базы данных PCPDFWIN (v. 2.02, 1999, JCPDS). Аналитическое индицирование рентгенограмм проводили с использованием программы Appleman-Evan.

2.3.4. ИК-спектроскопия

Исследование функционального состава полученных соединений урана проводили с помощью метода ИК спектроскопии. ИК спектры записывали на спектрофотометре FTIR-8400S фирмы Shimadzu в диапазоне волновых чисел $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $0.1 - 0.2 \text{ см}^{-1}$. Исследуемые образцы готовили в виде таблеток с KBr или тонкодисперсных взвесей в вазелиновом масле в кюветах, изготовленных из селенида цинка.

2.3.5. Термический анализ

Для исследования процессов дегидратации и термораспада уранатов использовали метод термического анализа. Термогравиметрическую и дифференциально-термическую кривые записывали с помощью термоанализатора Labsys фирмы Setaram. Запись кривых проводили до 1100°C со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере аргона. Эксперименты проводили с использованием платиновых тиглей. Для исследования брали навески веществ массой около 100 мг. Точность определения температур процессов $\pm 1^\circ\text{C}$.

Структурные изменения, происходящие с уранатами при нагревании, были исследованы с использованием метода высокотемпературной рентгенографии. Рентгенограммы записывали на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu в интервале температур 20-1100°C с использованием термостатируемой нагревательной приставки НА-1001.

2.4. Методы исследования состояния уранатов в водных растворах

2.4.1. Получение гетерогенных водно-солевых систем

Для исследования состояния уранатов в водных растворах навеску вещества массой 0.5–1.5 г заливали водным раствором хлорной кислоты, гидроксида натрия или дистиллированной водой. Эксперименты осуществляли в герметичных пластиковых емкостях с минимальным свободным объемом для исключения контакта растворов с углекислым газом атмосферы. Раствор NaOH готовили без примеси CO₂ [17, 39]. Содержимое емкостей выдерживали при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение нескольких месяцев, периодически перемешивали и измеряли величину pH для наблюдения за состоянием системы. После установления равновесия осадок отделяли от раствора центрифугированием, высушивали при комнатной температуре и исследовали методом рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Концентрацию

урана (VI), d-переходных, редкоземельных и других элементов в насыщенных водных растворах определяли с помощью спектрофотометрических методик, изложенных ниже. Отсутствие взвешенных и коллоидных частиц устанавливали методами нефелометрии и тубидиметрии.

2.4.2. Потенциометрия

Кислотность среды является одним из важных показателей состояния гетерогенных водно-солевых систем. По изменению pH водных растворов, контактирующих с твердой фазой, судили об установлении равновесного состояния в гетерогенной системе. Кислотность водных растворов контролировали также и при синтезе уранатов. pH растворов определяли с помощью лабораторного pH-метра pH 410 Аквилон и комбинированного стеклянного электрода марки ЭСК-10601/7. Перед каждой серией измерений электрод калибровали с помощью стандартных буферных растворов с pH 1.68; 3.56; 4.01; 6.86; 9.18 и 12.45.

2.4.3. Спектрофотометрия

Для определения растворимости соединений были разработаны и оптимизированы методики спектрофотометрического определения малых количеств урана (VI), d-, f-переходных и некоторых других элементов в водных растворах при совместном присутствии на уровне концентраций 10^{-6} - 10^{-2} моль/л. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре UV-1650 pc фирмы Shimadzu.

2.4.3.1. Методика определения урана (VI) в водных растворах

Уран является основным структурообразующим элементом в составе уранатов, поэтому для установления их растворимости, прежде всего, необходимы высокочувствительные методы определения урана в водных

растворах. На основании анализа литературных источников [3, 22] установлено, что наиболее подходящим реагентом для спектрофотометрического определения урана является краситель арсеназо III [3, 22, 85, 152, 176]. Он образует устойчивые комплексы с ураном, которые характеризуются большими значениями молярного коэффициента поглощения и обеспечивают высокую чувствительность и селективность определения. Анализ водных растворов, концентрация урана в которых находилась на уровне 10^{-5} - 10^{-4} моль/л, проводили по следующей методике. В мерную колбу емкостью 25 мл помещали аликвоту анализируемого раствора и приливали ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH 3, далее прибавляли 1 мл 0.1% арсеназо III и раствор в колбе доводили до метки дистиллированной водой. Через 5-10 минут измеряли оптическую плотность раствора при длине волны $\lambda_{\text{опт}}=640$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора сравнения.

Молярный коэффициент светопоглощения комплекса урана (IV) с арсеназо III выше, чем урана (VI), что заметно увеличивает чувствительность определения [24]. Поэтому при концентрациях урана в растворе на уровне $2 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л определение проводили в сильноокислой среде, предварительно восстанавливая уран (VI) до урана (IV). Для этого в пробирку помещали до 5 мл анализируемого раствора, 10 мл концентрированной HCl и 4-5 гранул Zn. Через 10 минут раствор отделяли от цинка, количественно переносили в колбу объемом 25 мл и приливали 0.5 мл раствора арсеназо III с концентрацией 0.1%. Раствор в колбе доводили до метки концентрированной HCl и через 5 минут измеряли оптическую плотность при длине волны $\lambda_{\text{опт}}=675$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно раствора сравнения.

Определение урана в растворах с концентрацией на уровне 10^{-8} моль/л проводили после предварительного концентрирования путем соосаждения на фосфате магния и алюминия [24]. С этой целью к 50-500 мл анализируемого раствора приливали 15 мл 7 моль/л MgCl_2 , 2 мл 0.1 моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и 2.5 мл

концентрированной HCl. Раствор нагревали до 60–80°C, нейтрализовали до pH 6–7 концентрированным раствором аммиака по индикаторной бумаге и приливали 5 мл 0.1 моль/л Na₂HPO₄. Через 10 минут осадок отделяли от раствора центрифугированием и растворяли в 10 мл концентрированной соляной кислоты. Дальнейшее определение урана (VI) проводили по предыдущей методике.

Для определения урана в водных растворах по изложенным выше методикам использовали метод градуировочного графика. Исходный раствор урана (VI) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М готовили растворением навески UO₂(NO₃)₂·6H₂O массой 0.5021 г в 100 мл дистиллированной воды. Затем из этого раствора путем последовательного разбавления получали серию растворов, необходимых для построения градуировочных графиков.

2.4.3.2. Методики определения d-переходных и других элементов в водных растворах

Универсального реагента, позволяющего определять все d-переходные элементы и свинец с высокой чувствительностью, не существует. По этой причине для контроля содержания марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца в водных растворах были выбраны наиболее подходящие с точки зрения пределов обнаружения реагенты (сульфарсазен, нитрозо-R-соль, диметилглиоксим и ксиленоловый оранжевый). Уран (VI) также реагирует с большинством из выбранных красителей, в результате чего его присутствие завышает результаты определения d-переходных элементов. Его мешающее влияние предложено устранять добавлением карбоната натрия. В условиях анализа уран (VI) образует устойчивые карбонатные комплексы, которые не реагируют с используемыми красителями. Методики определения d-переходных элементов основаны на прямо пропорциональной зависимости между оптической плотностью раствора и содержанием элемента.

Для спектрофотометрического определения марганца (II), цинка (II) и кадмия (II) в данной работе предложено использовать реакцию образования окрашенных комплексов с сульфарсазеном (3 мл 0.05%) [7, 19, 45]. Наибольшая чувствительность определения рассматриваемых элементов с сульфарсазеном достигается в щелочной среде при pH 9.75 для марганца и кадмия и при pH 9.4 для цинка. Создание необходимых значений кислотности среды осуществляли добавлением аммиачных буферных растворов. Комплексы марганца, цинка и кадмия с сульфарсазеном имеют максимумы светопоглощения при длинах волн 527, 503 и 515 нм, соответственно. Измерение оптической плотности проводили относительно растворов сравнения при соответствующих длинах волн.

Спектрофотометрическое определение кобальта (II) основано на реакции образования устойчивого окрашенного соединения с нитрозо-R-солью (0.5 мл 0.2%) [30]. Необходимое значение кислотности среды создавали добавлением 5 мл ацетатного буферного раствора с pH 5.5. Избыток нитрозо-R-соли, максимум поглощения которой находится при той же длине волны, что и у окрашенных комплексов, окисляли йодом (0.5 мл 0.1 н). Для удаления непрореагировавшего йода добавляли 5-6 капель 10% сульфита натрия. Оптическую плотность измеряли относительно раствора сравнения при длине волны $\lambda = 420$ нм.

Для спектрофотометрического определения никеля была разработана методика, основанная на реакции с диметилглиоксимом в присутствии окислителя в сочетании с предварительным концентрированием, которое позволяет снизить минимально определяемую концентрацию в несколько раз. Микроколичества элемента соосаждали на гидроксиде магния [27]. Для этого в центрифужную пробирку помещали 10 мл анализируемого раствора, приливали 2 мл 0.5 М раствора $MgCl_2$ и 5 мл 5 М раствора NaOH, через 5 минут осадок отделяли от раствора центрифугированием. Затем никель извлекали непосредственно из осадка в виде диметилглиоксимата. Так как комплекс никеля (II) с диметилглиоксимом плохо растворим в воде, реакцию проводили в присутствии персульфата аммония (5 мл 6%), который переводит элемент в более высокую степень окисления,

что значительно увеличивает растворимость комплекса. Оптическую плотность измеряли при $\lambda = 460$ нм относительно дистиллированной воды.

Медь (II) и свинец (II) определяли по реакции с ксиленоловым оранжевым (1 мл 0.05%) [27, 29]. Для создания оптимальных значений кислотности среды, при которых достигается максимальная чувствительность определения, добавляли 5 мл ацетного буферного раствора с рН 5.75 для меди и рН 5.0 для свинца. Максимумы светопоглощения комплексов наблюдаются при длинах волн 571 нм для меди и 577 нм для свинца. Эти длины волн и были выбраны для измерений оптической плотности относительно растворов сравнения.

Стандартные растворы марганца, кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия и свинца ($C=1 \cdot 10^{-2}$ М) готовили растворением навески сульфата соответствующего металла в 1 л дистиллированной воды [20].

2.4.3.3. Методика определения редкоземельных элементов в водных растворах

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует, что для определения малых количеств лантаноидов и иттрия в водных растворах наиболее целесообразно использовать метод фотометрического титрования [26, 31]. Наиболее подходящим титрантом в данном случае является водный раствор трилона Б, так как он образует, прочные комплексы с ионами лантаноидов и не реагирует с ураном (VI). В качестве индикатора для фотометрического определения лантаноидов был выбран краситель трифенилметанового ряда ксиленоловый оранжевый. Этот краситель характеризуется большим значением молярного коэффициента поглощения и образует с редкоземельными элементами достаточно прочные комплексы, что обеспечивает высокую чувствительность определения. Анализ водных растворов осуществляли следующим образом. В мерную колбу емкостью 25 мл помещали аликвоту анализируемого раствора с концентрацией определяемого элемента на уровне 10^{-4} моль/л, добавляли 5 мл аммиачно-ацетатного буферного раствора с рН 5.5. Затем приливали 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора

ксиленолового оранжевого. Объем раствора в колбе доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали и количественно переносили содержимое колбы в кювету с толщиной поглощающего слоя 5 см. Титрант добавляли в кювету с помощью микробюретки порциями по 0.1 мл и измеряли оптическую плотность раствора при длине волны, соответствующей максимуму поглощения комплекса Ln с КО (571 нм для La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; 569 нм для Gd; 568 нм для Dy, Ho, Er, Yb, Lu) относительно воздуха. Точку эквивалентности определяли графически, экстраполируя прямолинейные участки кривой титрования до взаимного пересечения. Расчет концентрации лантаноидов C_{Ln} проводили по следующей формуле:

$$C_{Ln} = C_T \cdot V_{\text{экв}} / V_{\text{аликвоты}},$$

где C_T – концентрация титранта, моль/л; $V_{\text{экв}}$ – эквивалентный объем трилона Б, мл; $V_{\text{аликвоты}}$ – объем анализируемого раствора, мл.

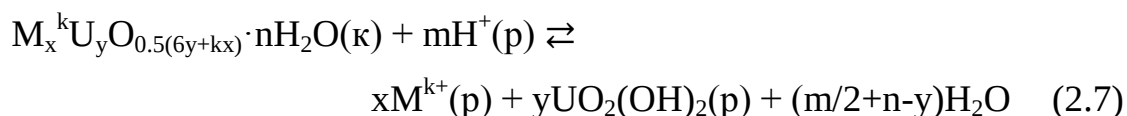
2.5. Моделирование гетерогенных равновесий в водно-солевых системах уранатов d- и f-переходных элементов

Важное значение имеет не только экспериментальное исследование растворимости уранатов d-, f-переходных элементов, но и теоретическое описание гетерогенных процессов с их участием. В данной работе нами предложена физико-химическая модель, количественно характеризующая состояние гетерогенных водно-солевых систем. В ее основу положен аппарат равновесной термодинамики, который дает возможность рассчитать константы равновесия гетерогенных реакций по экспериментальным данным о растворимости соединений и использовать их для качественного и количественного анализа состояния гетерогенных систем и термодинамической оценки химической устойчивости уранатов d-, f-переходных элементов.

2.5.1. Расчет констант равновесия гетерогенных реакций растворения уранатов d-, f-переходных элементов

С использованием полученных экспериментальных данных о растворимости уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов были рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения исследуемых соединений.

Переход труднорастворимых уранатов в раствор может быть представлен в виде различных химических реакций. Уравнения этих реакций во многом определяются химическими свойствами структурообразующих элементов, разнообразием форм их существования в водных растворах и кислотностью среды. Процесс растворения исследуемых уранатов наиболее целесообразно отобразить в виде следующих реакций:



В соответствии с законом действующих масс и с учетом постоянства активности соединений в твердой фазе и числа молекул воды константу равновесия реакции (2.7) выражали соотношениями вида:

$$K_s(M_x^k U_y O_{0.5(6y+kx)}) = \frac{a(M^{k+})^x \cdot a(UO_2(OH)_2)^y}{a(H^+)^m}; \quad (2.8)$$

При расчете активностей ионов в уравнении (2.8) учитывали, что U (VI), M^{II} и M^{III} в водных растворах существуют в виде различных ионно-молекулярных форм, наиболее вероятные из которых на основании анализа известных литературных данных сведены в табл. 2.2. С учетом гомогенных равновесий аналитическая концентрация любого элемента в водном растворе представляет собой сумму равновесных концентраций его ионно-молекулярных форм. В соответствии с этим постулатом аналитическая концентрация урана (VI) в общем виде была записана следующим образом:

$$C_U = \frac{a(UO_2^{2+})}{\gamma_2} + \sum \frac{i \cdot a[(UO_2)_i(OH)_j^{(2i-j)}]}{\gamma_{(2i-j)\pm}}. \quad (2.9)$$

Выражение для аналитической концентрации d-, f-переходных и других элементов было записано в следующем виде:

$$C_{M^k} = \frac{a(M^{k+})}{\gamma_k} + \sum \frac{a(M^k(OH)_l^{(k-l)})}{\gamma_{(k-l)\pm}}. \quad (2.10)$$

Активности всех ионно-молекулярных форм выражали через величины $a(M^{k+})$, $a(UO_2^{2+})$ и $a(H^+)$, а также константы равновесия реакций, представленных в табл. 2.2, и после всех преобразований получали следующую систему уравнений (2.11- 2.12):

$$C_U = \frac{a(UO_2^{2+})}{\gamma_2} + \sum i K_{Uij} \cdot \frac{a(UO_2^{2+})^i}{a(H^+)^j \cdot \gamma_{(2i-j)\pm}}; \quad (2.11)$$

$$C_{M^{k+}} = \frac{a(M^{k+})}{\gamma_k} + \sum K_{ml} \cdot \frac{a(M^{k+})}{a(H^+)^l \cdot \gamma_{(k-l)\pm}}. \quad (2.12)$$

Решением полученной системы уравнений для экспериментально определенных концентраций C_U , C_M и pH насыщенных водных растворов были рассчитаны значения активностей ионов $a(UO_2(OH)_2)$ и $a(M^{k+})$, которые в дальнейшем использованы для расчета K_S по выражению (2.8).

Коэффициенты активности ионов рассчитывали по уравнению Дебая-Хюккеля с учетом теории специфического ионного взаимодействия [40]:

$$\lg \gamma_{z\pm} = -z^2 \cdot \frac{0.5090 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I}} + \sum_m \varepsilon_{(z\pm, m, l)} \cdot C_m. \quad (2.13)$$

где z – заряд иона в растворе; I – ионная сила раствора; $\varepsilon_{(z\pm, m, l)}$ – коэффициент ионного взаимодействия иона с зарядом $z\pm$ с противоионами (общее число учтенных ионов m); C_m – молярная концентрация m -ого противоиона в растворе.

С использованием предложенного физико-химического описания были рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения уранатов d-, f-переходных элементов и свинца.

Таблица 2.3.

Ионно-молекулярные формы урана (VI), d-, f -переходных и других элементов и константы их образования в водных растворах

Уравнение реакции	Константа равнове- сия		ссылка	Уравнение реакции	Константа равновесия		ссылка
	обозна- чение	значение			обозначе- ние	значение	
Гомогенные равновесия							
Общее уравнение реакции $i\text{UO}_2^{2+} + j\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_i (\text{OH})_j^{(2i-j)} + j\text{H}^+$ Константа равновесия K_{Uij}							
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	K_{U11}	$5.62 \cdot 10^{-6}$	[94, 95]	$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	K_{U22}	$2.40 \cdot 10^{-6}$	[94, 95]
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{U12}	$7.08 \cdot 10^{-13}$		$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	K_{U35}	$2.82 \cdot 10^{-16}$	
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	K_{U13}	$5.62 \cdot 10^{-21}$		$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	K_{U37}	$6.31 \cdot 10^{-33}$	
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	K_{U14}	$3.98 \cdot 10^{-33}$		$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	K_{U47}	$1.26 \cdot 10^{-22}$	
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	K_{U21}	$2.00 \cdot 10^{-3}$					
Общее уравнение реакции $M^{2+} + l\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow M(\text{OH})_l^{(2-l)} + l\text{H}^+$ Константа равновесия K_{ml}							
$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnOH}^+ + \text{H}^+$	K_{m1}	$1.80 \cdot 10^{-11}$	[40]	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	K_{m1}	$1.14 \cdot 10^{-9}$	[40]
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{m2}	$1.07 \cdot 10^{-28}$		$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{m2}	$1.07 \cdot 10^{-28}$	
$\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3^- + 4\text{H}^+$	K_{m3}	$7.11 \cdot 10^{-35}$		$\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$4.38 \cdot 10^{-29}$	
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 3\text{H}^+$	K_{m4}	$9.95 \cdot 10^{-51}$		$\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	K_{m4}	$6.98 \cdot 10^{-42}$	
$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoOH}^+ + \text{H}^+$	K_{m1}	$6.54 \cdot 10^{-12}$		$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	K_{m1}	$1.07 \cdot 10^{16}$	
$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{m2}	$1.07 \cdot 10^{-28}$		$\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{m2}	$1.74 \cdot 10^{-1}$	
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$	K_{m1}	$1.77 \cdot 10^{-11}$		$\text{Cd}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$3.32 \cdot 10^{-6}$	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{m2}	$1.07 \cdot 10^{-28}$		$\text{Cd}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	K_{m4}	$1.07 \cdot 10^{-20}$	
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	K_{m1}	$4.78 \cdot 10^{-8}$		$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$	K_{m1}	$7.10 \cdot 10^{-7}$	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{m2}	$1.07 \cdot 10^{-28}$		$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{m2}	$1.07 \cdot 10^{-28}$	
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$5.45 \cdot 10^{-26}$		$\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pb}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$9.93 \cdot 10^{-29}$	
Общее уравнение реакции $M^{3+} + l\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow M(\text{OH})_l^{(3-l)} + l\text{H}^+$ Константа равновесия K_{ml}							

Уравнение реакции	Константа равнове- сия		ссылка	Уравнение реакции	Константа равновесия		ссылка
	обо- значе- ние	значение			обозначе- ние	значение	
$\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{LaOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$2.53 \cdot 10^{-10}$	[40]	$\text{Gd}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{GdOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$1.16 \cdot 10^{-9}$	[40]
$\text{La}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{La}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$\text{Gd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Gd}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$	
$\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CeOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$3.53 \cdot 10^{-10}$		$\text{Dy}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{DyOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$2.09 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ce}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$\text{Dy}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Dy}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$	
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PrOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$7.54 \cdot 10^{-10}$		$\text{Ho}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HoOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$2.40 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Pr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pr}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$\text{Ho}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ho}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$	
$\text{Nd}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NdOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$9.66 \cdot 10^{-10}$		$\text{Er}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ErOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$2.51 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Nd}(\text{OH})_3^0 + 2\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$\text{Er}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Er}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$	
$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SmOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$1.24 \cdot 10^{-9}$		$\text{Yb}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{YbOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$2.65 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Sm}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$\text{Yb}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Yb}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$	
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{EuOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$1.39 \cdot 10^{-9}$		$\text{Y}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{YOH}^{2+} + \text{H}^+$	K_{m1}	$1.18 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$		$\text{Y}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Y}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	K_{m3}	$1.11 \cdot 10^{-42}$	
Гетерогенные равновесия							
Общее уравнение реакции		$M^k(\text{OH})_k \leftrightarrow M^{k+} + k\text{OH}^-$	Константа равновесия K_s				
$\text{Mn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.44 \cdot 10^{-13}$	[40]	$\text{Nd}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Nd}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.81 \cdot 10^{-19}$	[40]		
$\text{Co}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1.49 \cdot 10^{-15}$		$\text{Sm}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Sm}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$7.46 \cdot 10^{-25}$			
$\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5.86 \cdot 10^{-18}$		$\text{Eu}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Eu}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.60 \cdot 10^{-27}$			
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$4.39 \cdot 10^{-20}$		$\text{Gd}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Gd}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.19 \cdot 10^{-27}$			
$\text{Zn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2.67 \cdot 10^{-16}$		$\text{Dy}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Dy}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.11 \cdot 10^{-26}$			
$\text{Cd}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$4.93 \cdot 10^{-15}$		$\text{Ho}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Ho}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.38 \cdot 10^{-27}$			
$\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$4.70 \cdot 10^{-16}$		$\text{Er}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Er}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.39 \cdot 10^{-27}$			
$\text{La}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{La}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.68 \cdot 10^{-15}$		$\text{Yb}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Yb}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.92 \cdot 10^{-27}$			
$\text{Ce}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$4.00 \cdot 10^{-25}$		$\text{Y}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Y}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$3.05 \cdot 10^{-25}$			
$\text{Pr}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Pr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2.93 \cdot 10^{-24}$		$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{кр}) + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{UO}_2^{2+} + 6\text{OH}^-$	$1.26 \cdot 10^{-59}$	[95]		

2.5.2. Расчет кривых растворимости исследуемых соединений и диаграмм состояния U (VI) и M (k) в водных растворах

Расчет кривых растворимости уранатов d-, f-переходных элементов в водных растворах и диаграмм состояния урана (VI) и элементов M(k) в гетерогенных водно-солевых системах проводили с использованием изложенного физико-химического описания. При вычислении учитывали, что равновесные гетерогенные системы наряду с первичными соединениями могут содержать соединения вторичного происхождения такие как $UO_3 \cdot nH_2O$, $M^k(OH)_k$, $Na_2U_2O_7$. Для расчетов была составлена система уравнений, в которой можно выделить три блока. Первый блок включает уравнения (2.11-2.12), которые учитывают гомогенные равновесия с участием различных ионно-молекулярных форм урана (VI) и элементов M(k). Второй блок уравнений представляет собой константы равновесия гетерогенных реакций растворения соединений первичного и вторичного происхождения. В него наряду с уравнением (2.8) входят следующие уравнения:

$$K_s(UO_3 \cdot nH_2O) = a(UO_2^{2+}) \cdot a(OH^-)^2 \quad (2.14)$$

$$K_s(M^k(OH)_k) = a(M^{k+}) \cdot a(OH^-)^k; \quad (2.15)$$

$$K_s(Na_2U_2O_7) = a(Na^+)^2 \cdot a(UO_2^{2+})^2 \cdot a(OH^-)^6. \quad (2.16)$$

Третий блок состоит из уравнений, которые учитывают распределение первоначально взятого количества урана (VI) и элемента M(k) между различными компонентами твердой фазы и раствором в равновесной гетерогенной системе:

$$y \cdot \frac{m^0(M_x^k U_y O_{0.5(6y+kx)} \cdot nH_2O)}{M(M_x^k U_y O_{0.5(6y+kx)} \cdot nH_2O)} = C_U \cdot V + \sum_L \frac{m_L \cdot \omega_{U,L}}{M(U)}; \quad (2.17)$$

$$\frac{m^0(M_x^k U_y O_{0.5(6y+kx)} \cdot nH_2O)}{M(M_x^k U_y O_{0.5(6y+kx)} \cdot nH_2O)} = C_M \cdot V + \sum_L \frac{m_L \cdot \omega_{M,L}}{M(M)}. \quad (2.18)$$

где $m(M_x^k U_y O_{0.5(6y+kx)} \cdot nH_2O)$ – масса первичной фазы ураната;

V – объем исходного раствора $HClO_4$, H_2O или $NaOH$;

M – молярная масса;

m_L – масса образующегося компонента L твердой фазы;

$L - \text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \text{M}^k(\text{OH})_k, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7;$

$\omega_{\text{U,L}}, \omega_{\text{M,L}}$ – массовая доля урана (VI) и элемента M^k в L.

В целом данная система уравнений позволяет вычислять различные параметры изучаемых гетерогенных систем « $\text{M}_x^k\text{U}_y\text{O}_{(6y+kx)0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{кр})$ – водный раствор» в широком диапазоне pH. Так, при заданных значениях pH, объемах равновесных растворов и начальной массе уранатов были рассчитаны активности ионов $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, M^{k+} , общая концентрация C_{U} , C_{M} в растворе и массы соединений первичного и вторичного происхождения, находящихся в равновесном водном растворе. На базе вычисленных значений масс были построены диаграммы состояния соответствующих элементов в твердой фазе. Расчетные величины концентраций использованы для построения кривых растворимости. Активности ионов в водных растворах использованы для расчета диаграмм состояния U (VI) и M(k) в насыщенных водных растворах.

2.5.3. Расчет стандартных функций Гиббса образования уранатов d-, f-переходных и других элементов

Расчетные значения K_S были использованы нами для вычисления функций Гиббса образования исследуемых соединений урана. Вычисления проводили по следующим уравнениям:

$$\Delta G_r^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_S; \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0(\text{M}_x^k\text{U}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{кр})}) = \\ = x \cdot \Delta G_f^0(\text{M}^{k+}) + y \cdot \Delta G_f^0(\text{UO}_2(\text{OH})_2) + n \cdot \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) \cdot \Delta G_r^0. \end{aligned} \quad (2.20)$$

где ΔG_f^0 – стандартные функции Гиббса образования ионов или веществ [40, 94, 95]; ΔG_r^0 – стандартная функция Гиббса химической реакции (2.7).

Расчетные значения и известные стандартные функции Гиббса образования соединений были использованы для оценки возможности превращения исследуемых соединений в различные вторичные донные фазы. Расчеты были выполнены с помощью следующего уравнения:

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{продукты реакции}) - \sum \Delta G_f^0(\text{исходные вещества}). \quad (2.21)$$

где: $\Delta G_f^0(\text{продукты реакции})$ – стандартные функции Гиббса образования продуктов реакций (2.7); $\Delta G_f^0(\text{исходные вещества})$ – стандартные функции Гиббса образования исходных веществ (2.7).

Таким образом, предложенная в диссертации физико-химическая модель описания равновесия уранатов d-, f-переходных элементов и свинца в гетерогенных водно-солевых системах позволяет получать полную количественную информацию о состоянии исследуемых соединений в водных растворах. Все расчеты с использованием предложенной модели проводили в компьютерной программе Mathcad 8.0.

Таким образом, представленный в данной главе комплекс методов синтеза, исследования и анализа уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов позволяет получить исчерпывающее представление о составе, строении и свойствах уранатов различных элементов, и использовать полученную информацию для установления закономерностей изменения свойств в зависимости от состава и строения исследуемых соединений.

ГЛАВА 3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данная глава посвящена обсуждению результатов исследования состава, строения и физико-химических свойств уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов. В рамках поставленных задач рассмотрена химическая совместимость урана с указанными выше элементами с возможностью образования индивидуальных кристаллических фаз определенного состава и строения, изучены общие тенденции и индивидуальные особенности этих соединений и выявлены закономерности их структурообразования. Экспериментально установлены кислотно-основные границы существования уранатов, характеризующие химическую устойчивость исследуемых соединений, определена растворимость и идентифицированы продукты их конверсии. На основе аппарата равновесной термодинамики предложена математическая модель физико-химического описания состояния гетерогенных водно-солевых систем уранатов d-, f-переходных элементов и свинца. С помощью разработанной модели и с использованием экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции исследуемых соединений и построены диаграммы состояния структурообразующих элементов в растворе.

3.1. Особенности формирования структуры кристаллогидратов уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов

3.1.1. Уранаты d-переходных элементов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ ($M^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ и Cd)

Основными факторами, определяющими возможность образования структурно-аналогичных соединений определенного состава, являются размерные параметры и электронное состояние структурообразующих элементов. Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd относятся к числу d-переходных элементов и проявляют устойчивую степень окисления +2. Отношения ионных радиусов атомов рассматриваемых элементов и атома кислорода в соответствии с правилом Магнуса-Гольдшмидта

укладываются в диапазон, характерный для шестерной координации [5]. Вместе с тем, атомы всех d-переходных элементов имеют аналогичные p- и внешнеорбитальные d-подуровни, вакантные для их заселения электронами в октаэдрических комплексах. В этой связи близкие размерные параметры и аналогичное электронное состояние d-переходных элементов обуславливают высокую вероятность образования формульно, рентгенографически и функционально подобных кристаллических фаз уранатов. Подтверждением этому служат результаты исследования кристаллогидратов уранатов d-переходных элементов, которые представлены и систематизированы в данном разделе.

3.1.1.1. Химический анализ и рентгенографическое исследование уранатов



Результаты анализа уранатов d-переходных элементов, синтезированных по изложенной в предыдущей главе методике, показали, что полученные соединения аналогичны по составу и являются кристаллогидратами уранатов с общей формулой следующего вида $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ ($M^{II} - Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$). В таблице 3.1 приведены результаты химического и рентгенофлуоресцентного анализа в пересчете на массовые доли оксидов в сравнении с расчетными данными.

Таблица 3.1.

Результаты химического анализа уранатов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$

Соединение	M ^{II} O, масс %		UO ₃ , масс %		H ₂ O, масс %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
MnU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	(6.7±0.2)	6.8	(82.6±1.7)	82.7	(10.3±0.1)	10.4
CoU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	(7.1±0.2)	7.2	(82.3±1.9)	82.4	(10.3±0.2)	10.4
NiU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	(7.2±0.2)	7.2	(82.4±2.5)	82.4	(10.3±0.1)	10.4
CuU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	(7.7±0.3)	7.6	(81.9±1.8)	82.1	(10.2±0.1)	10.3
ZnU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	(7.7±0.2)	7.8	(81.9±1.6)	81.9	(10.3±0.2)	10.3
CdU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	(11.5±0.3)	11.7	(78.3±1.7)	78.4	(9.8±0.1)	9.9

Совпадение экспериментальных результатов и вычисленных массовых долей соединений $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ ($M^{II}O \cdot 3UO_3 \cdot 6H_2O$) в пределах погрешности эксперимента свидетельствует о постоянстве состава полученных кристаллических фаз и подтверждает брутто формулу синтезированных соединений.

Все полученные нами триуранаты d-переходных элементов являются хорошо сформированными кристаллическими фазами, о чем свидетельствуют результаты рентгенографических исследований. Приведенные в таблице 3.2, рентгеновские данные содержат одинаковое число близких по положению на оси 2θ и относительной интенсивности максимумов отражения, что указывает на полное кристаллографическое подобие всех соединений.

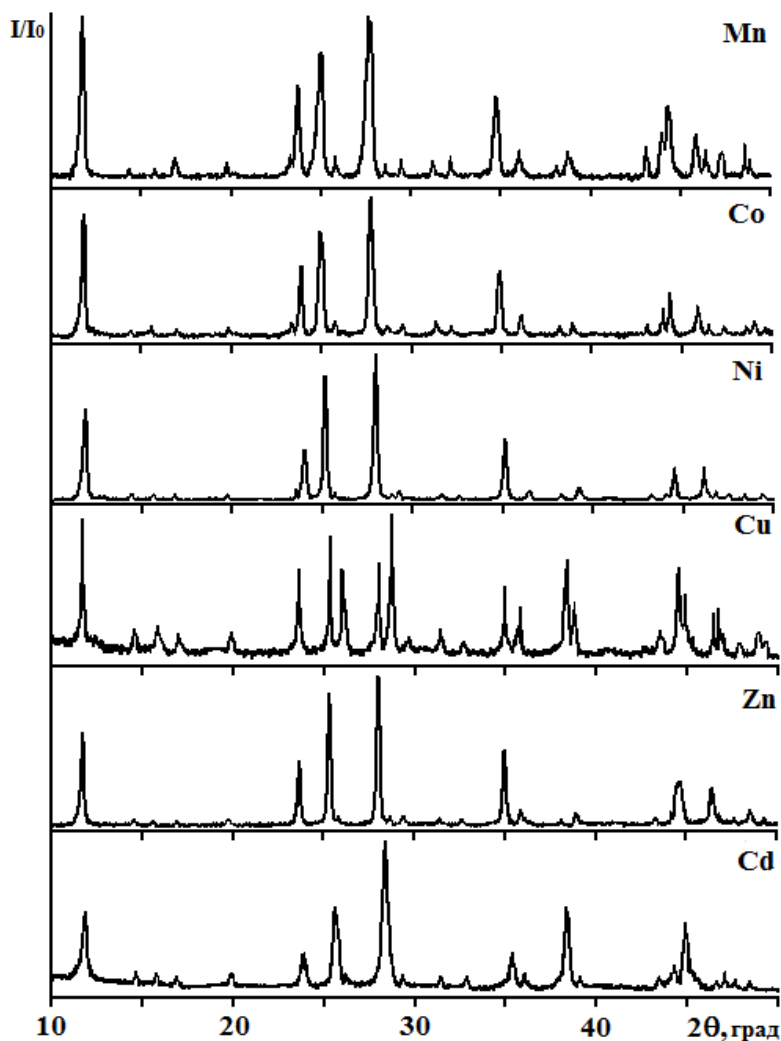


Рис. 3.1. Рентгенограммы уранатов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$

На рисунке 3.1 в качестве иллюстрации рентгенографического подобия приведены дифрактограммы $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd). Наличие интенсивных максимумов отражения и их гармоники 00l в области малых углов 2θ является свидетельством принадлежности кристаллических решеток исследуемых соединений к слоистому типу.

Аналитическое индентирование рентгенограмм кристаллогидратов триуранатов d-переходных элементов также подтверждает, что все соединения рассматриваемого состава структурно подобны и имеют близкие

параметры элементарных ячеек в рамках орторомбической сингонии (таблиц 3.3).

Таблица 3.2.

Рентгенографические данные уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)

hkl	$MnU_3O_{10} \cdot 6H_2O$		$CoU_3O_{10} \cdot 6H_2O$		$NiU_3O_{10} \cdot 6H_2O$		$CuU_3O_{10} \cdot 6H_2O$		$ZnU_3O_{10} \cdot 6H_2O$		$CdU_3O_{10} \cdot 6H_2O$	
	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
002	7.549	100	7.501	88	7.424	63	7.550	97	7.553	63	7.462	55
210	6.155	7	6.197	4	6.123	5	6.059	18	6.088	5	6.042	16
021	5.630	8	5.738	10	5.648	4	5.581	20	5.659	4	5.623	11
121	5.258	15	5.269	6	5.258	4	5.185	17	5.249	4	5.246	9
122	4.484	12	4.477	7	4.477	4	4.453	17	4.486	4	4.464	11
312	3.814	20	3.819	15	3.776	15	3.775	32	3.781	15	3.752	15
004	3.754	57	3.730	50	3.700	36	3.760	64	3.761	44	3.726	26
400	3.568	78	3.566	75	3.538	85	3.509	86	3.517	89	3.477	58
132	3.453	14	3.455	10	3.458	4	3.424	64	3.456	6	3.449	14
402	3.224	100	3.216	100	3.191	100	3.182	68	3.184	100	3.147	100
124	3.125	10	3.118	9	3.088	5	3.106	100	3.115	7	3.120	22
040	3.033	12	3.029	10	3.051	7	3.008	18	3.041	7	3.043	10
314	2.866	12	2.856	13	2.828	4	2.849	20	2.851	4	2.846	9
510	2.781	15	2.779	8	2.749	3	2.737	15	2.743	5	2.722	9
404	2.583	52	2.573	46	2.555	42	2.564	53	2.565	52	2.540	25
006	2.497	17	2.493	19	2.464	8	2.507	39	2.503	12	2.493	15
044	2.354	9	2.356	8	2.352	4	2.349	70	2.361	5	2.349	56
216	2.325	17	2.315	10	2.291	11	2.319	14	2.312	12	2.304	9
443	2.101	19	2.097	10	2.091	5	2.079	20	2.089	4	2.085	7
630	2.061	27	2.060	24	2.055	7	2.034	70	2.046	7	2.046	17
632	2.048	48	2.042	35	2.036	23	2.020	35	2.028	28	2.022	42
525	1.977	32	1.976	25	1.966	23	1.954	35	1.956	26	1.949	8
543	1.956	16	1.951	10	1.941	7	1.943	38	1.945	7	1.932	16
063	1.922	16	1.919	9	1.912	4	1.900	12	1.908	4	1.907	9

Таблица 3.3.

Параметры элементарных ячеек уранатов ряда $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$

M^{II}	a, Å	b, Å	c, Å	объем ячейки, Å ³
Mn	14.258 ± 0.008	12.131 ± 0.008	15.008 ± 0.009	2595.9 ± 1.9
Co	14.230 ± 0.009	12.129 ± 0.009	14.949 ± 0.012	2580.1 ± 2.4
Ni	14.125 ± 0.007	12.194 ± 0.007	14.796 ± 0.008	2548.5 ± 1.6
Cu	14.035 ± 0.004	12.016 ± 0.004	15.033 ± 0.005	2535.2 ± 1.0
Zn	14.047 ± 0.006	12.148 ± 0.006	15.006 ± 0.008	2560.8 ± 1.5
Cd	13.953 ± 0.017	12.171 ± 0.017	14.927 ± 0.021	2534.8 ± 4.2

Эти значения хорошо согласуются с данными, полученными в работе [176] для производных никеля и марганца. Как видно из таблицы 3.3 периоды элементарных ячеек “a” и “b” весьма близки между собой, что свидетельствует об аналогичном строении слоев. При этом природа элемента M (II) не оказывает существенного влияния на параметр элементарной ячейки “c”, связанный с межслоевым расстоянием d_{002} . Это, по всей вероятности, обусловлено вхождением в кристаллическую структуру исследуемых соединений молекул кристаллизационной воды, в результате чего слои расходятся на расстояние, по сравнению с которым различия в размерах атомов M (II) становятся малозаметными.

Таким образом, в ходе исследования показано, что уран химически и структурно совместим с d-переходными элементами в составе кристаллогидратов триуранатов. Индивидуальные кристаллические фазы, образующиеся при их совместном существовании в водных растворах, являются формульными и кристаллографическими аналогами, о чем свидетельствуют результаты химического и рентгенофазового анализов.

**3.1.1.2. ИК-спектроскопическое исследование уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$
(M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd)**

Надежным методом оценки функционального состава и строения соединений является ИК-спектроскопическое исследование. Приведенные на рисунке 3.2 ИК-спектры всех триуранатов d-переходных элементов содержат одинаковое число близких по положению и интенсивности полос поглощения, что свидетель-

ствуется об аналогичном характере искажения координационных полиэдров урана и М (II) в исследуемых соединениях.

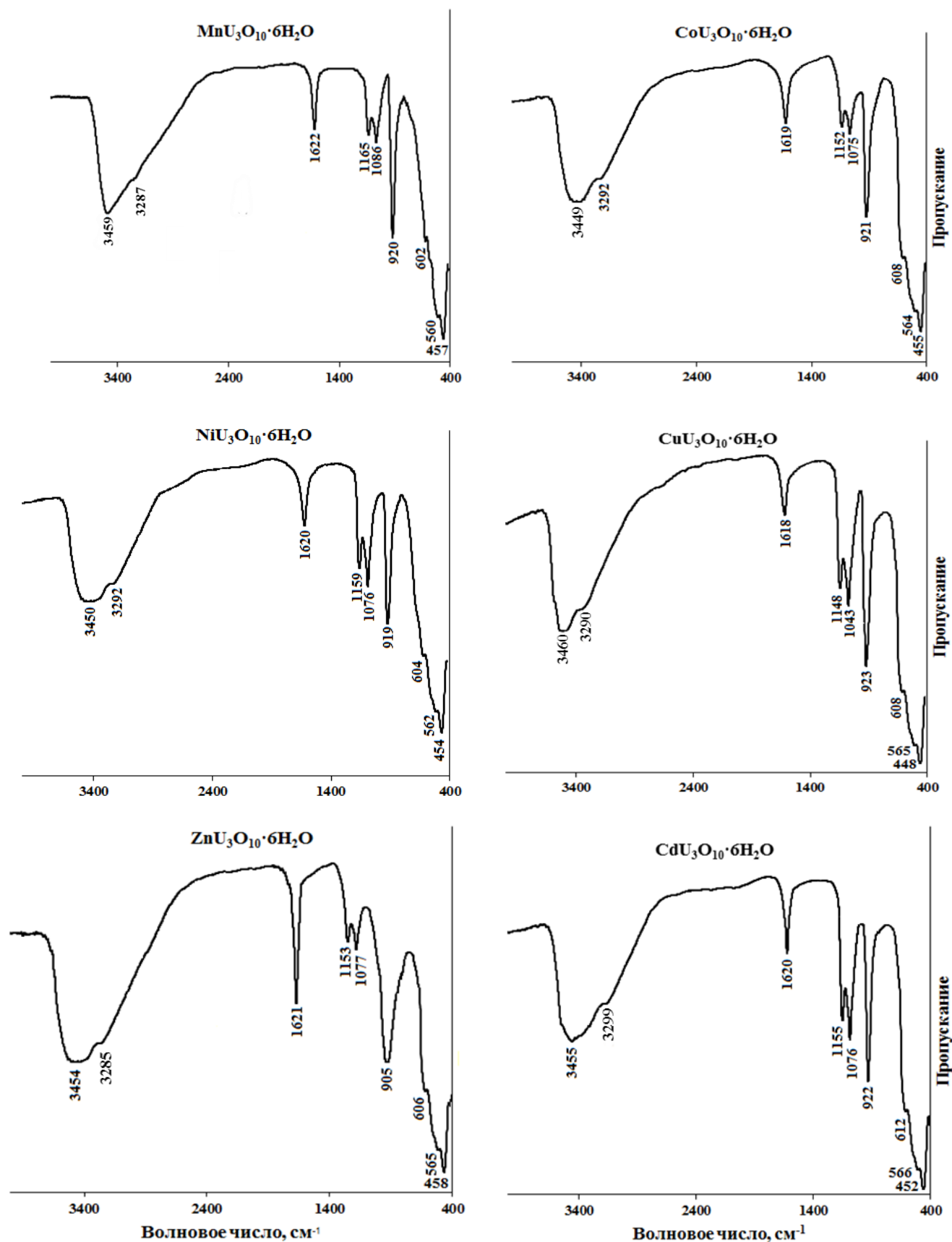


Рис. 3.2. ИК-спектры кристаллогидратов триуратов d-переходных элементов $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В представленных спектрах хорошо выражены четыре группы независимых колебаний. Среди них колебания уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$, U-O в экваториальной плоскости полиэдра урана, молекулярной H_2O и уран-гидроксидных групп (таблица 3.4).

Таблица 3.4.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах уранатов состава



Соединение	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{U-OH})$	$\delta(\text{HOH})$	$\delta(\text{UOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$	$\nu(\text{U-O}_{\text{экв}})$
$\text{MnU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3459 с	3287 пл	1622 ср	1165 сл 1086 сл	920 ср	602 пл 560 пл 457 с
$\text{CoU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3449 с	3292 пл	1619 ср	1152 сл 1075 сл	921 ср	608 пл 564 пл 455 с
$\text{NiU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3450 с	3292 пл	1620 ср	1159 сл 1076 сл	919 ср	604 пл 562 пл 454 с
$\text{CuU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3460 с	3290 пл	1618 ср	1148 сл 1043 сл	923 ср	608 пл 565 пл 448 с
$\text{ZnU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3454 с	3285 пл	1621 ср	1153 сл 1077 сл	905 ср	606 пл 565 пл 458 с
$\text{CdU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3455 с	3299 пл	1620 ср	1155 сл 1076 сл	922 ср	612 пл 566 пл 452 с

Колебания уранильного фрагмента присутствуют в спектрах триуранатов d-переходных элементов в виде полос $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ средней интенсивности при $905\text{--}923\text{ см}^{-1}$, характерных для октаэдрической координации U (VI) в его уран-кислородном полиэдре. Отсутствие перегибов и других полос, которые можно было бы отнести к колебаниям $\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{\delta+})$, свидетельствует о линейной и равноплечной конфигурации уранильного фрагмента.

Низкочастотные колебания, наблюдаемые в интервале $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$, могут быть отнесены к колебаниям U–O в экваториальной плоскости полиэдра. Эти колебания наблюдаются и в других минералах и неорганических соединениях урана (VI) [67, 181]. Однако, отнесение полос поглощения в этой области к экваториальным колебаниям U–O является не однозначным, поскольку полосы в указан-

ном диапазоне длин волн, по мнению некоторых авторов, могут быть также обусловлены колебаниями γUOH и либрационными колебаниями молекул воды [55].

Часть молекул воды во всех соединениях сохраняет молекулярную индивидуальность и представлена в спектрах валентными колебаниями $\nu(\text{HO}-\text{H})$, объединенными в интегральную полосу в интервале $3328-3600\text{ см}^{-1}$ без разделения на составляющие ν_{as} и ν_{s} . Эффект интеграции обусловлен наличием разветвленной сети водородных связей, участвующих в связывании слоев в трехмерную структуру. Соответствующие валентным колебаниям $\nu(\text{HO}-\text{H})$ деформационные колебания $\delta(\text{HOH})$ смещены в коротковолновую область от значения 1595 см^{-1} , характерного для свободных молекул H_2O в газовой фазе. Эффект смещения также является следствием некоторой деформации молекул H_2O за счет участия в образовании Н-связей.

Наряду с полосами поглощения, относящимися к H_2O в молекулярной форме, в ИК-спектрах уранатов d-переходных элементов присутствует плечо при $3225 - 3292\text{ см}^{-1}$, которое может быть отнесено к валентным колебаниям гидроксидных групп $\nu(\text{U}-\text{OH})$ в составе полиэдров урана. Соответствующие им полосы деформационных колебаний $\delta(\text{UOH})$ расположены при $1165 - 1043\text{ см}^{-1}$ [55]. Такое низкочастотное положение полосы объясняется значительной приведенной массой колебательного фрагмента UOH .

Рассмотренные результаты ИК-спектроскопических исследований вместе с данными химического анализа и кристаллографическими характеристиками указывают на весьма полное структурное и функциональное подобие кристаллогидратов уранатов d-переходных элементов. Анализ полученных ИК-спектров позволил не только установить функциональную аналогию, но и дал возможность более полно интерпретировать строение синтезированных соединений. Кристаллическая решетка всех исследуемых уранатов d-переходных элементов имеет слоистое строение. Отрицательно заряженные слои состоят из координационных полиэдров урана (VI). Катионные формы $\text{M}^{\delta+}$ и молекулы H_2O расположены между слоями и вместе с уран-гидроксидными группами осуществляют их связывание в трехмерную решетку.

3.1.1.3. Термический анализ и высокотемпературная рентгенография уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd)

С целью уточнения состояния H_2O в кристаллогидратах уранатов d-переходных элементов и оценки ее места и роли в структуре было проведено термографическое исследование в сочетании с методом высокотемпературной рентгенографии и ИК-спектроскопии. Типичный вид термограммы уранатов d-переходных элементов представлен на рисунке 3.3 на примере производного Zn.

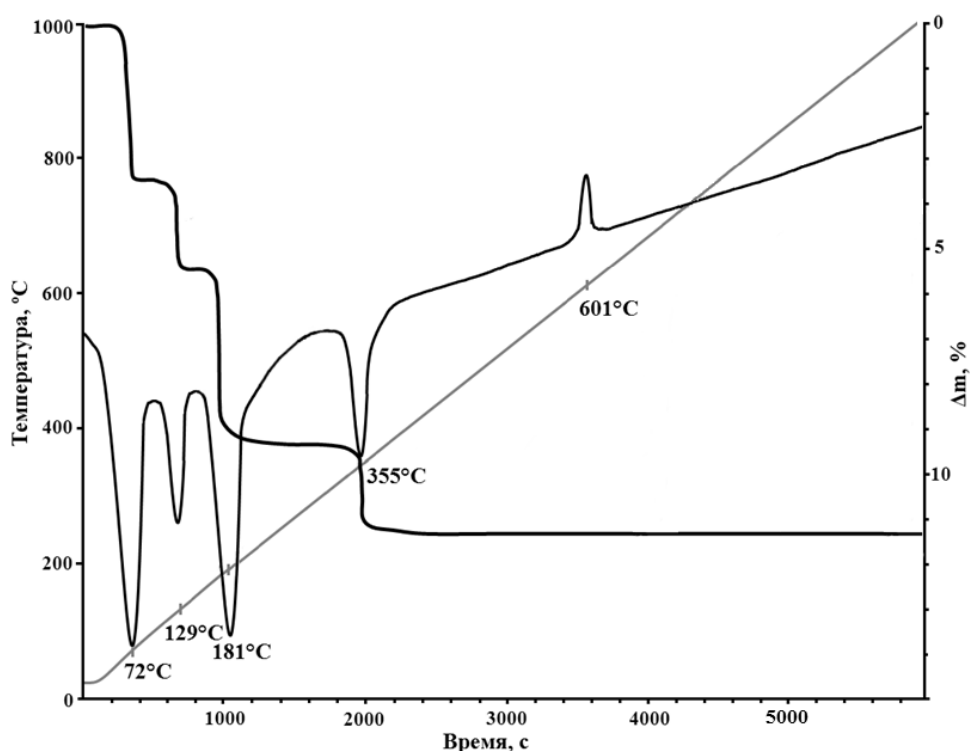


Рис. 3.3. Термограмма кристаллогидрата триураната Zn

Процесс дегидратации и термораспада всех исследуемых соединений протекает в несколько стадий. Температурные интервалы начала и конца дегидратации смещаются в направлении более высоких температур при уменьшении ионных радиусов $M(II)$ (табл. 3.5). Данная тенденция вполне ожидаема, поскольку в том же направлении возрастают энтальпии гидратации M^{2+} .

Из приведенных данных видно, что удаление первых двух молекул воды протекает одностадийно в интервале температур 69-85°C без изменения рентгенографических данных (рис. 3.4). Низкие температуры дегидратации

(<100°C) указывают на то, что обе молекулы H₂O не координированы атомами U или M (II) и удерживаются в составе соединений слабыми Н-связями.

Таблица 3.5.

Температуры эффектов на кривых ДТА соединений

$M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)

Соединение	I	II	III	IV	V
MnU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	70	122	163	338	533
CoU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	81	156	227	364	543
NiU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	85	174	249	372	571
CuU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	79	150	192	367	525
ZnU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	72	129	181	355	601
CdU ₃ O ₁₀ ·6H ₂ O	69	118	162	321	630

Следующий эндоэффект на кривой ДТА и соответствующая ему убыль массы в интервале температур 118-174°C обусловлена частичным разрушением координационного окружения M (II) и удалением одной молекулы воды в расчете на формульную единицу соединения. Кристаллические решетки всех соединений сохраняют слоистое строение, однако, при этом имеет место уменьшение кристалличности, проявляющееся в изменении рентгенографических характеристик, с сохранением полного кристаллографического подобия триуранатов всех d-переходных элементов. Последующее удаление двух молекул воды из

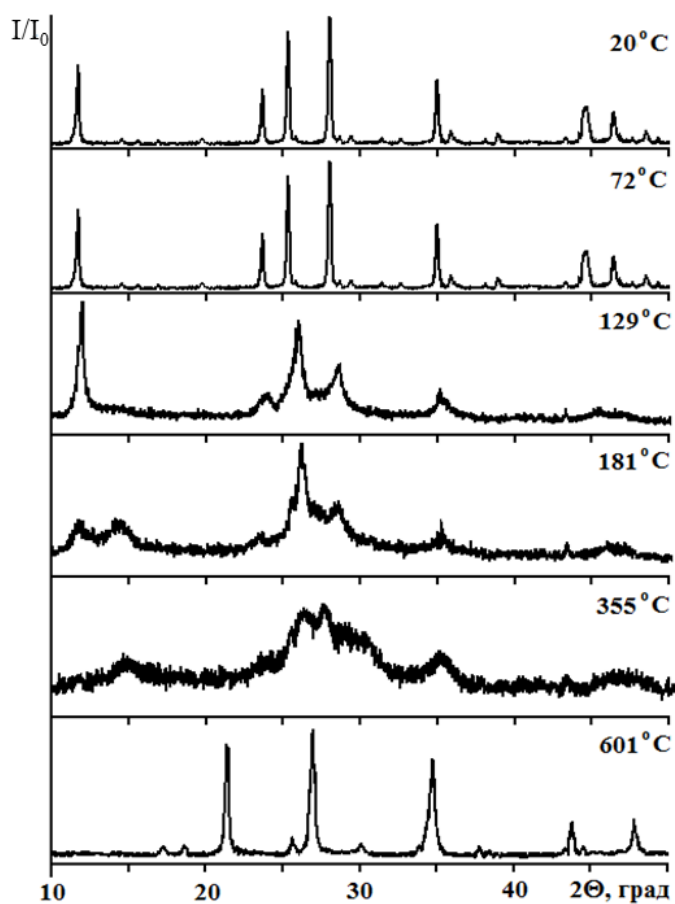


Рис. 3.4. Рентгенограммы продуктов дегидратации кристаллогидрата триураната Zn

координационного окружения металла протекает в интервале температур 162–249°C в соответствии с третьим эндоэффектом на кривой ДТА. Невозможность восстановления координационного окружения М (II) за счет оставшихся молекул воды и атомов кислорода слоя приводит к искажению структуры, проявляющемуся в значительном уширении дифракционных максимумов и исчезновении слоистого мотива.

В результате удаления первых пяти молекул H_2O происходит изменение в ИК-спектрах продуктов дегидратации $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.5). В них исчезают

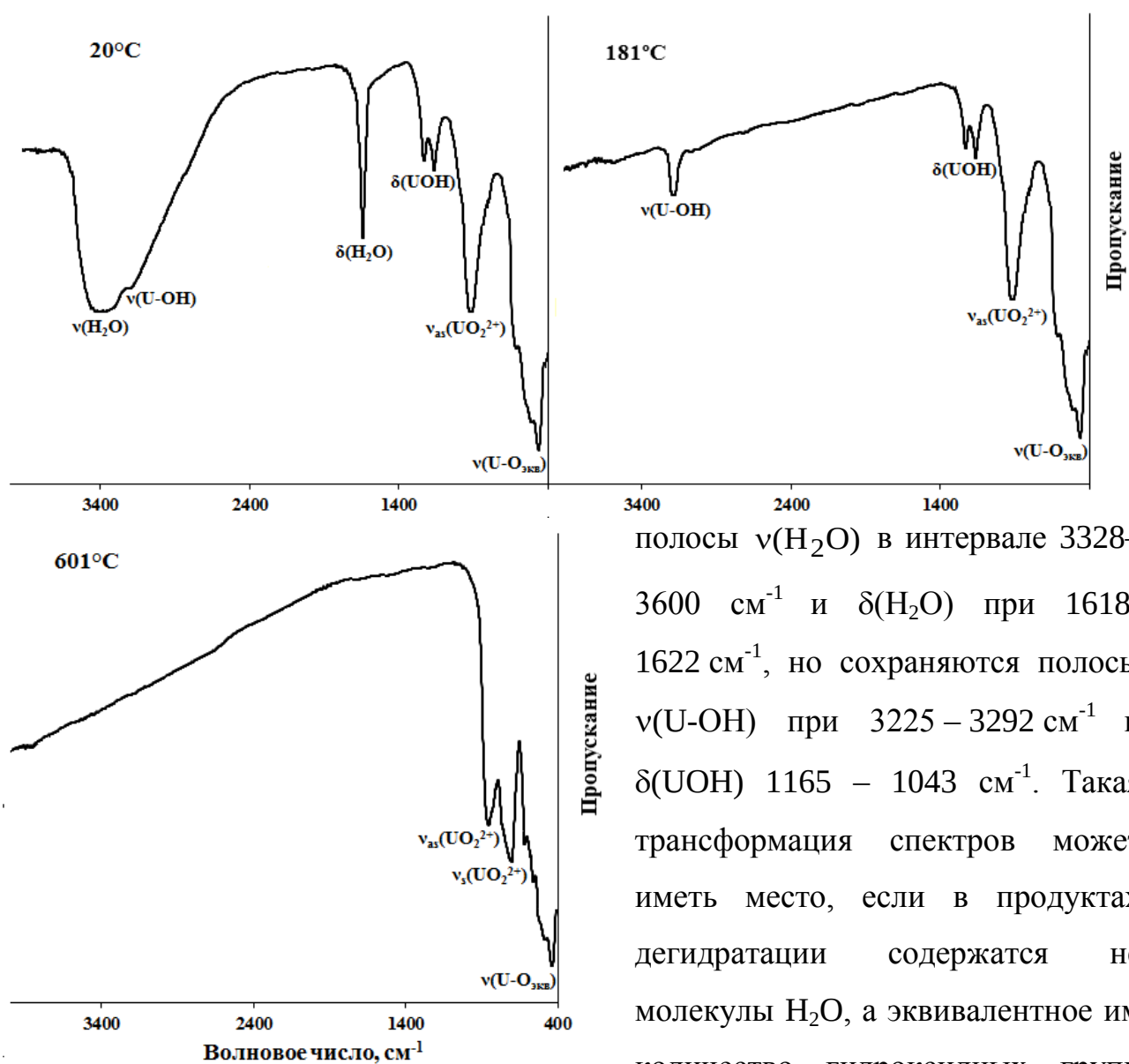
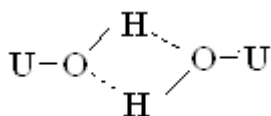


Рис. 3.5. ИК-спектры продуктов дегидратации $\text{ZnU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

полосы $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в интервале 3328–3600 cm^{-1} и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ при 1618–1622 cm^{-1} , но сохраняются полосы $\nu(\text{U-OH})$ при 3225 – 3292 cm^{-1} и $\delta(\text{UOH})$ 1165 – 1043 cm^{-1} . Такая трансформация спектров может иметь место, если в продуктах дегидратации содержатся не молекулы H_2O , а эквивалентное им количество гидроксидных групп соединения будут иметь состав

$M^{II}(UO_2)_3O_3(OH)_2$. В них слои вида $[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_{2\infty}^{\delta-}$ объединены в трехмерную решетку низкозарядными формами атомов $M^{\delta+}$ и Н-связями по схеме:



Завершается процесс дегидратации конденсацией гидроксидных групп при 321-372°C и полным разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния. Рентгеноаморфные фазы при температурах 400-630°C экзотермически переходят в кристаллическое состояние. Образующиеся при этом безводные соединения с общей формулой $M^{II}U_3O_{10}$ являются полными кристаллографическими аналогами. В ИК-спектрах этих фаз присутствуют лишь полосы $\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$, $\nu_s(UO_2^{\delta+})$ и колебания U-O в экваториальной плоскости полиэдров урана (табл.3.6).

Таблица 3.6.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах уранатов состава



Соединение	$\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$	$\nu_s(UO_2^{\delta+})$	$\nu(U-O_{экр})$
MnU ₃ O ₁₀	846 с	706 с	609 пл, 572 пл, 533 с, 431 с
CoU ₃ O ₁₀	837 с	703 с	603 пл, 569 пл, 532 с, 432 с
NiU ₃ O ₁₀	841 с	701 с	606 пл, 565 пл, 535 с, 438 с
CuU ₃ O ₁₀	842 с	702 с	602 пл, 564 пл, 533 с, 437 с
ZnU ₃ O ₁₀	843 с	700 с	604 пл, 562 пл, 535 с, 436 с
CdU ₃ O ₁₀	845 с	705 с	608 пл, 570 пл, 534 с, 432 с

Таким образом, результаты проведенных термографических исследований свидетельствуют об аналогичном положении и функции H₂O в структуре всех синтезированных уранатов d-переходных элементов. В соответствии с полученными данными, все молекулы воды в составе исследуемых соединений делятся на два типа по форме их нахождения в структуре. Это молекулярная вода, расположенная в межслоевом пространстве и молекулы воды, входящие в состав

урановых слоев, в виде гидроксогрупп. При этом молекулы кристаллизационной воды, сохраняющие свою молекулярную индивидуальность, выполняют разную функцию и в соответствии с этим также могут быть разделены на два вида. Часть из них удерживается в структуре уранатов слабыми Н-связями и удаляется при низкой температуре. Другая часть – является компенсатором координационной емкости $M(II)$, выполняя при этом особую роль в стабилизации структуры уранатов. Подтверждением этому является искажение кристаллической решетки и исчезновение слоистого мотива в процессе дегидратации.

Таким образом, в работе синтезированы и изучены гидратированные уранаты d-переходных элементов. Комплекс проведенных физико-химических исследований позволяет считать, что химическая формула полученных соединений с учетом функциональности входящих в них групп может быть записана в виде $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd). Показано, что все соединения являются полными формульными, кристаллографическими и функциональными аналогами. Структура этих соединений образована слоями $[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_{2\infty}^{\delta-}$, которые состоят из урановых полиэдров. Катионные формы атомов d-переходных элементов, находящиеся в координационном окружении атомов кислорода противоположащих слоев и атомомов кислорода молекулярной H_2O , связывают урановые слои друг с другом. Молекулы воды в структуре соединений расположены в межслоевом пространстве. При этом они сохраняют свою колебательную индивидуальность.

Наиболее значимым фактором, определяющим состав, строение и свойства образующихся уранатов является размерный параметр межслоевого атома. Подтверждением этому являются проведенные ранее в нашем научном коллективе исследования [1], которые свидетельствуют о том, что атом Mg образует соединение, которое по составу и строению полностью аналогично рассмотренным триуранатам d-переходных элементов. В тоже время невозможность образования аналогичного производного Be может свидетельствовать о нижней размерной границе гексагидратов триуранатов, совпадающей с ионным радиусом Mg. С це-

лью установления верхних ограничений с точки зрения размерных характеристик межслоевых атомов нами были получены и исследованы производные Pb.

3.1.2. Уранаты свинца

Свинец является конечным продуктом радиоактивного распада U и образует достаточно большое количество минеральных форм с ураном (VI) [56-58, 63-64, 68, 70, 82, 86-87, 113-114, 120, 138-140, 153-155, 169]. В связи с высокой вероятностью совместного нахождения этих элементов в окружающей среде и на различных стадиях технологических процессов, изучение различных соединений U (VI) и Pb (II) представляет важное практическое значение. К настоящему времени в научной литературе накоплено большое количество материала по геохимии природных уранатов свинца (II). Однако известные работы посвящены преимущественно распределению этих соединений в геологических средах и изучению состава и строения различных минеральных форм [56-58, 63-64, 68, 70, 82, 86-87, 113-114, 120, 138-140, 153-154, 169]. Некоторые из них касаются возможности синтеза уранатов свинца в лабораторных условиях и исследованию полученных синтетических фаз [141, 155, 175]. При этом известна лишь единственная публикация, в которой затрагивается вопрос состояния соединений урана (VI) и свинца (II) в водных растворах. В работе [175] определена растворимость синтетического аналога ураната свинца - велсендорфита. Необходимо отметить, что исследования химической устойчивости уранатов свинца являются неотъемлемой частью решения ряда экологических задач, связанных с загрязнением окружающей среды радиоактивными отходами. Вместе с тем, исследования в этой области вызывают интерес с точки зрения фундаментальных вопросов химии. Они позволяют проследить изменение физико-химических свойств в зависимости от стехиометрического соотношения урана и свинца в формульной единице, от количества молекул воды, входящих в состав уранатов, и других характеристик соединений.

В данном разделе диссертационной работы синтезированы и исследованы уранаты свинца состава $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Изучены рентгенографи-

ческие, ИК-спектроскопические и термографические характеристики этих соединений. На основании комплексного экспериментального и теоретического анализа гетерогенных водно-солевых систем получена исчерпывающая информация о состоянии уранатов свинца в водных растворах. Результаты этих исследований обобщаются в данном разделе диссертации.

3.1.2.1. Химический анализ, рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования уранатов свинца

В ходе диссертационной работы установлено, что взаимодействие солей урана (VI) и свинца (II) в гидротермальных условиях в широком интервале кислотности приводит к образованию двух, отличающихся друг от друга по составу, кристаллических фаз (табл. 3.7). Стехиометрическое соотношение структурообразующих элементов в формульной единице получаемых продуктов определяется продолжительностью синтеза. Проведение реакции синтеза между $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в гидротермальных условиях в течение 20 часов способствует формированию соединения, которое в соответствии с результатами химического анализа можно классифицировать как диуранат состава $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 3.7).

Таблица 3.7.

Результаты химического анализа уранатов свинца

Соединение	PbO, масс %		UO ₃ , масс %		H ₂ O, масс %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26.4±0.6	26.9	67.9±1.3	68.8	4.29±0.04	4.33
$\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22.8±0.5	23.1	72.9±1.5	74.1	2.77±0.03	2.80

Увеличение времени синтеза до 40 часов и более приводит к образованию соединения с большим количеством урана в расчете на формульную единицу. Химический состав полученного в этих условиях ураната может быть отражен брутто-формулой следующего вида $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

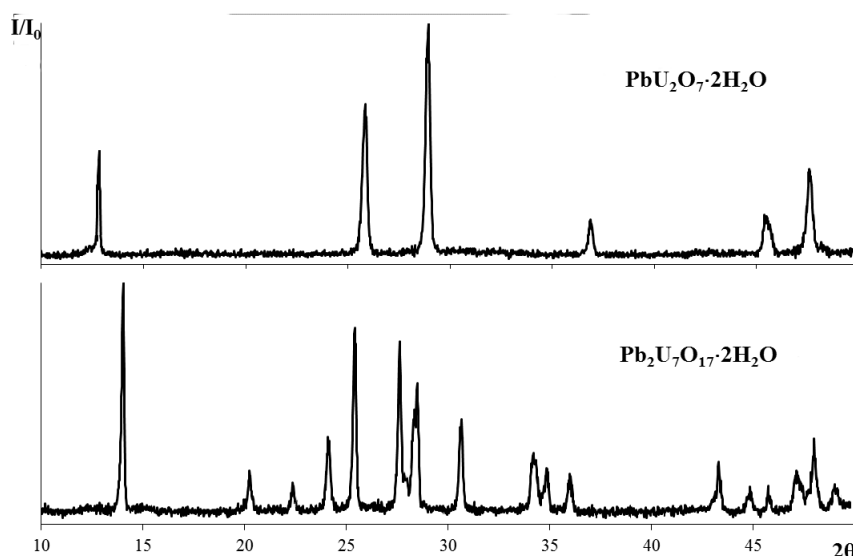


Рис. 3.6. Рентгенограммы уранатов свинца (II)

тов свинца и большинства соединений урана в степени окисления +6. В пользу этого свидетельствует наличие системы пинокоидальных максимумов и рефлексов отражения в области малых углов на дифрактограммах образцов.

Таблица 3.8.

Рентгенографические данные уранатов свинца (II)

PbU ₂ O ₇ ·2H ₂ O		PbU ₂ O ₇		Pb ₂ U ₅ O ₁₇ ·3H ₂ O		Pb ₂ U ₅ O ₁₇	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
6.905	62	6.254	28	6.307	100	6.219	33
5.938	8	5.609	25	4.387	22	5.985	17
3.448	90	3.386	61	3.976	17	3.622	97
3.227	8	3.271	100	3.693	36	3.458	32
3.087	100	3.180	64	3.504	81	3.378	37
2.787	14	3.117	90	3.229	76	3.266	57
2.617	9	3.048	64	3.134	58	3.169	40
2.437	17	2.768	60	2.918	44	3.114	100
2.375	7	2.054	38	2.622	29	3.060	47
2.297	10	2.012	37	2.575	23	2.977	22
2.252	9	1.979	50	2.493	20	2.944	25
2.143	6	1.971	50	2.090	26	2.763	43
2.053	11	1.887	40	2.021	16	2.081	18
1.993	18			1.984	16	2.046	24
1.986	18			1.929	22	2.009	22
1.908	38			1.896	36	1.979	27
				1.855	15	1.949	29
						1.909	26

Для установления подобия и различий в функциональном составе и строении уранатов свинца было проведено их ИК-спектроскопическое исследование.

Результаты рентгенографических измерений, представленные на рисунке 3.6. и в таблице 3.8., показывают, что оба соединения являются индивидуальными кристаллическими фазами со слоистым строением, характерным для всех известных уранатов свинца и большинства соединений урана в степени окисления +6.

ИК-спектры представленных в данном разделе $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ содержат полосы поглощения аналогичных колебательных фрагментов.

Как и для ранее изученных кристаллогидратов уранатов d- переходных элементов для них характерно наличие четырех групп независимых колебаний: колебания уранильной группировки $\nu(\text{UO}_2^{\delta+})$, связи U-O в экваториальной плоскости уранового полиэдра, молекулярной H_2O и уран-гидроксидных групп UOH (рис. 3.7, табл. 3.9).

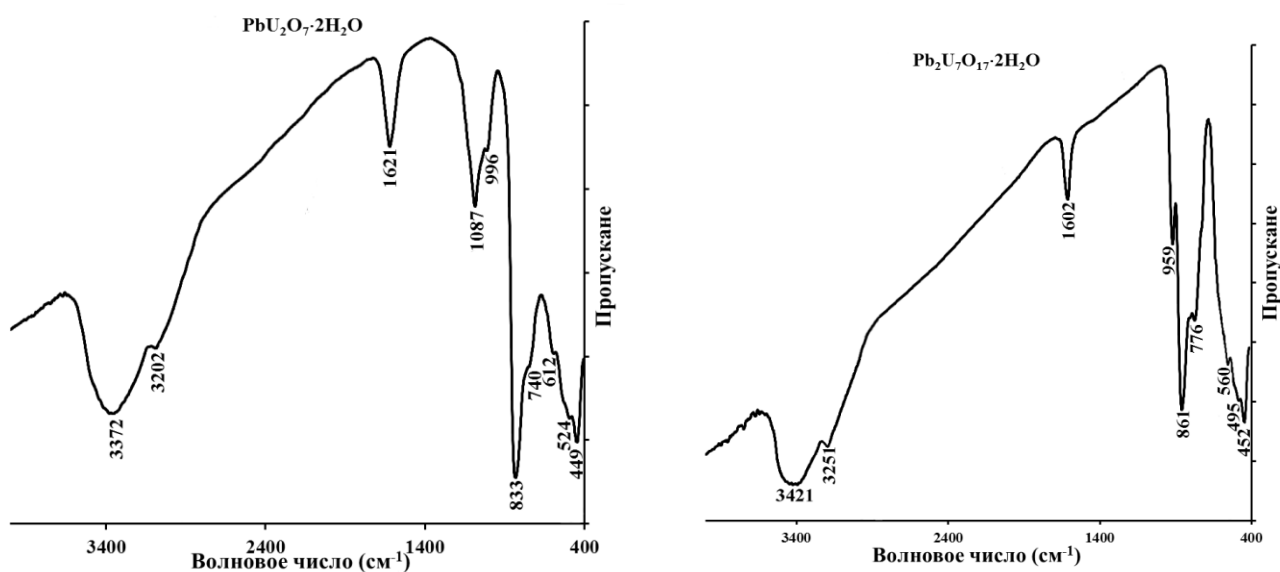


Рис. 3.7. ИК-спектры уранатов свинца (II)

Таблица 3.9.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах уранатов свинца

Соединение	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{U-OH})$	$\delta(\text{HOH})$	$\delta(\text{UOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{\delta+})$	$\nu(\text{U-O}_{\text{экв}})$
$\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3372 с	3202 пл	1621 с	1087 ср 996 пл	833 с	740 пл	612 пл 524 пл 449 с
$\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3421 с	3251 пл	1602 с	959 ср	861 с	776 пл	560 пл 495 пл 452 с

Колебания группы $(\text{UO}_2^{\delta+})$ представлены в спектрах полосами $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ при 833 см^{-1} и 861 см^{-1} и $\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ при 740 см^{-1} и 776 см^{-1} для $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Такое разделение полос на составляющие ν_{as} и ν_{s} наблюдается в случае нелинейности либо неравноплечности уранильного фрагмента. При этом положение полос $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ в низкочастотной части спектра при

833 см^{-1} и 861 см^{-1} указывает на пониженную кратность связей $[\text{O} \equiv \text{U} \equiv \text{O}]^{\delta+}$, характерную для полиэдров урана (VI) с высокими координационными числами [4].

Колебания U-O в экваториальной плоскости уранового полиэдра представлены группой полос поглощения в области 612-449 см^{-1} . Правомерность отнесения максимумов поглощения в этой части спектра к планарным колебаниям U-O обсуждалась нами ранее в главе 3.1.1.2.

Рассмотрим колебания, относящиеся к молекулам H_2O в составе уранатов свинца. Анализ полученных ИК-спектров свидетельствует о сохранении ими колебательной индивидуальности в структуре исследуемых соединений. Этот вывод сделан на основании наличия деформационных колебаний H_2O при 1621 см^{-1} для $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и при 1602 см^{-1} для $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Смещение полос этих колебаний относительно 1595 см^{-1} в область больших волновых чисел обусловлено деформацией молекул H_2O в результате их участия в образовании сети водородных связей (табл. 3.9). По этой же причине валентные колебания $\nu(\text{HO}-\text{H})$ не разделены на составляющие ν_{as} и ν_{s} и представлены в спектрах широкими интегральными полосами средней интенсивности с максимумами при 3372 см^{-1} и 3421 см^{-1} для $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, соответственно.

Наряду с колебаниями, относящимися к молекулам H_2O , в спектрах $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет место присутствие полос поглощения, которые могут быть отнесены к уран-гидроксидным группам. Среди них полосы валентных колебаний $\nu(\text{UO}-\text{H})$ при 3202 см^{-1} и 3251 см^{-1} и соответствующие им полосы деформационных колебаний $\delta(\text{UOH})$ в интервале 959-1087 см^{-1} .

Таким образом, совокупность рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований позволяет выявить некоторые общие принципы компоновки структуры, рассматриваемых в данном разделе, $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Они так же, как и все известные природные уранаты свинца, характеризуются слоистым типом кристаллической решетки. Их структура образована уран-кислородными полиэдрами, в аксиальной плоскости которых расположена нелинейная неравноплечная уранильная группировка. Часть молекул H_2O в

составе уранатов свинца сохраняет колебательную индивидуальность, другая часть – деформирована до гидроксидных групп.

3.1.2.2. Термический анализ и высокотемпературная рентгенография уранатов свинца

Для получения более детализированной информации о состоянии воды и ее роли в стабилизации структуры уранатов, а также для оценки термической устойчивости $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ было проведено термографическое исследование в сочетании с методом рентгенографии и ИК-спектроскопии. Термограммы уранатов свинца (II) приведены на рисунках 3.8 и 3.9.

Первый эндоэффект на кривых ДТА и убыль массы, эквивалентная удалению одной молекулы воды в расчете на формульную единицу $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и двух молекул в расчете на $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, наблюдаются при 155°C и 172°C , соответственно. Эти температуры достаточно высоки и указывают на то, что молекулы H_2O удерживаются в составе уранатов свинца не только Н-связями, но и за счет их участия в координационном окружении Pb (II).

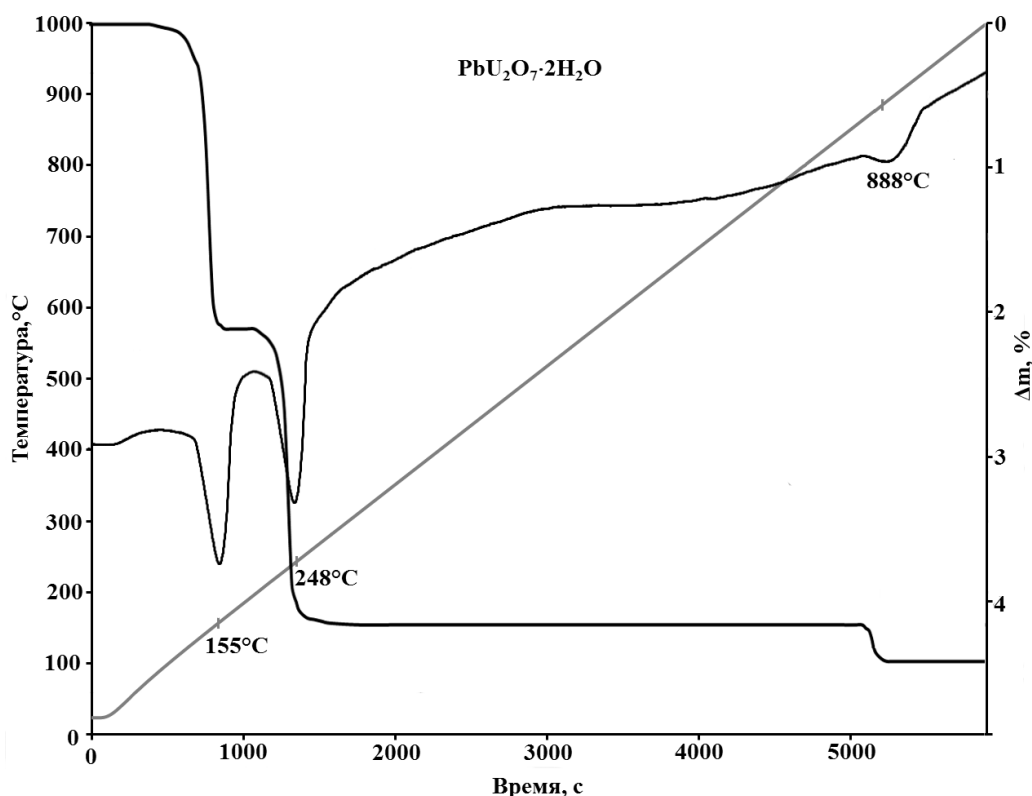


Рис. 3.8. Термограмма ураната свинца состава $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

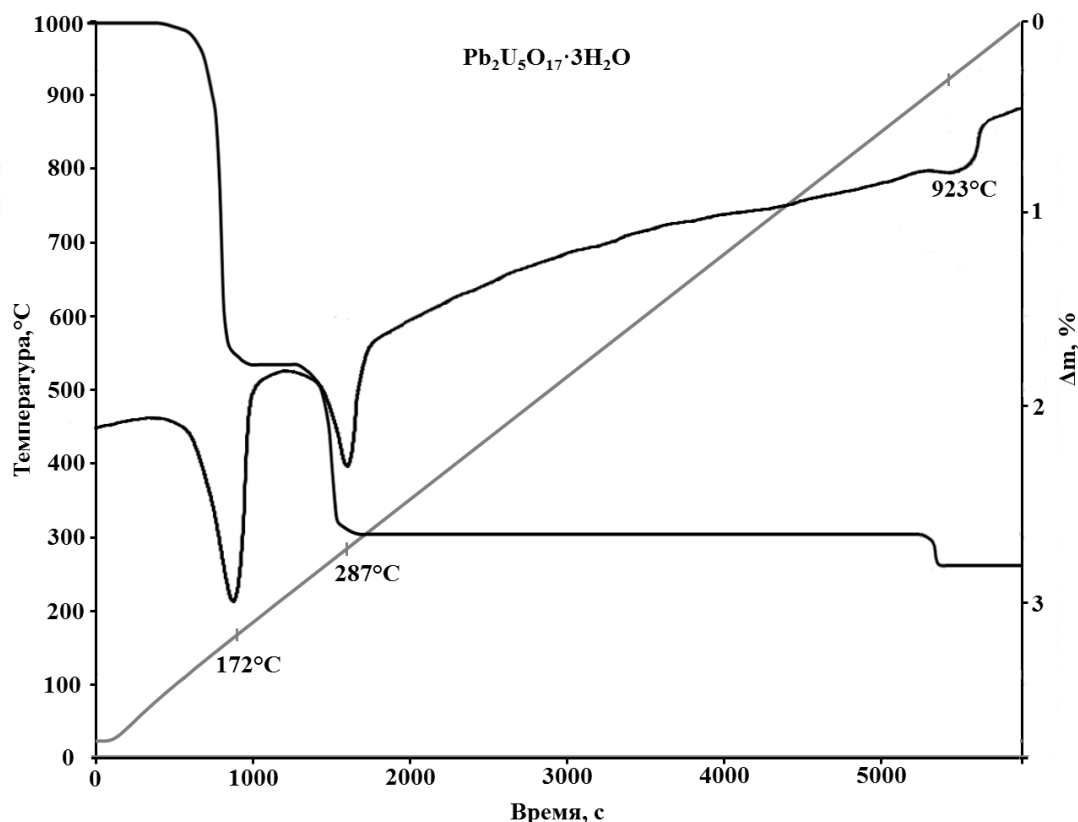


Рис. 3.9. Термограмма ураната свинца состава $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

На рентгенограмме продукта дегидратации $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 155°C — $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит расщепление дифракционного максимума $2\theta = 25.84^\circ$ на составляющие без заметного изменения положения пика на малых углах $2\theta = 12.82^\circ$ и других максимумов отражения (рис. 3.10). Кристаллическая решетка $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ также претерпевает незначительные искажения в результате нагревания образца при температуре, соответствующей первому эндоэффекту и образованию $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это проявляется в изменении интенсивности и положения некоторых максимумов отражения на дифрактограмме (рис. 3.11).

В результате удаления первых молекул воды происходят изменения в ИК-спектрах обоих соединений. В них исчезают полосы валентных и деформационных колебаний молекул H_2O , но сохраняются полосы $\nu(\text{UO}-\text{H})$ и $\delta(\text{UOH})$ (рис. 3.12, табл. 3.10).

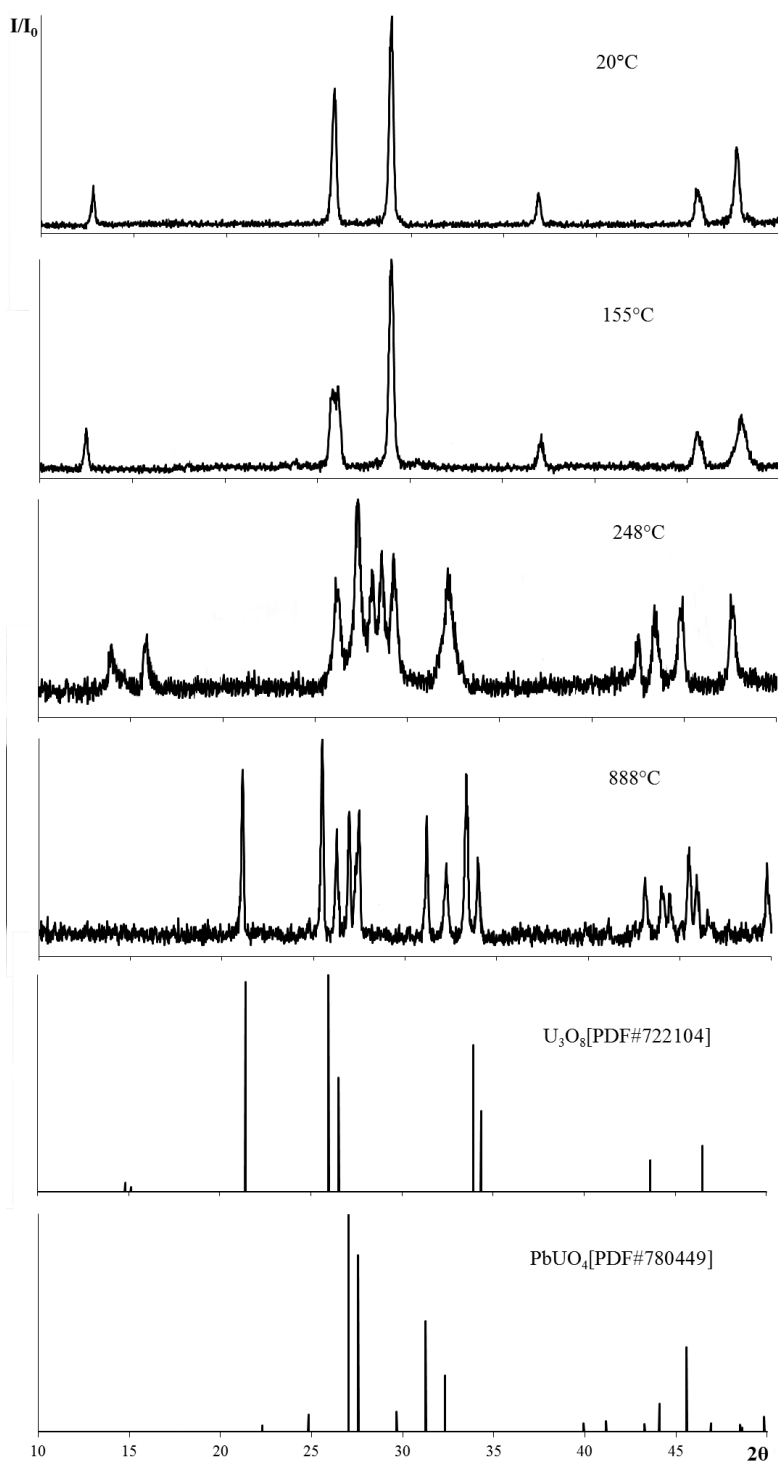


Рис. 3.10. Рентгеновские дифрактограммы ураната свинца состава $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, продуктов его дегидратации при 155°C $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 248°C PbU_2O_7 и продуктов термораспада при 888°C PbUO_4 и U_3O_8 в сравнении с штрих рентгенограммами

Подобная трансформация ИК-спектров возможна в случае, если в продуктах дегидратации содержатся не молекулы воды, а эквивалентное им количество гидроксидных групп. В этом случае состав образующихся соединений $\text{PbU}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$ корректнее отобразить формулами $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]$.

Нагревание соединений $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]$ выше 248°C и 287°C , соответственно, приводит к конденсации гидроксидных групп и химической сшивке противоположащих слоев с образованием продуктов полной дегидратации $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_7]$.

Эти соединения образуются в виде хорошо сформированных кристаллических фаз (рис. 3.10, рис. 3.11). В ИК-

сектрах $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_7]$ присутствуют лишь полосы, относящиеся к ν_{as} и ν_{s} колебаниям уранильного фрагмента ($\text{UO}_2^{\delta+}$) и валентным колебаниям U-O в экваториальной плоскости уранового полиэдра (рис. 3.12, табл. 3.10). ИК спектры $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_7]$ подтверждают их принадлежность к числу соедине-

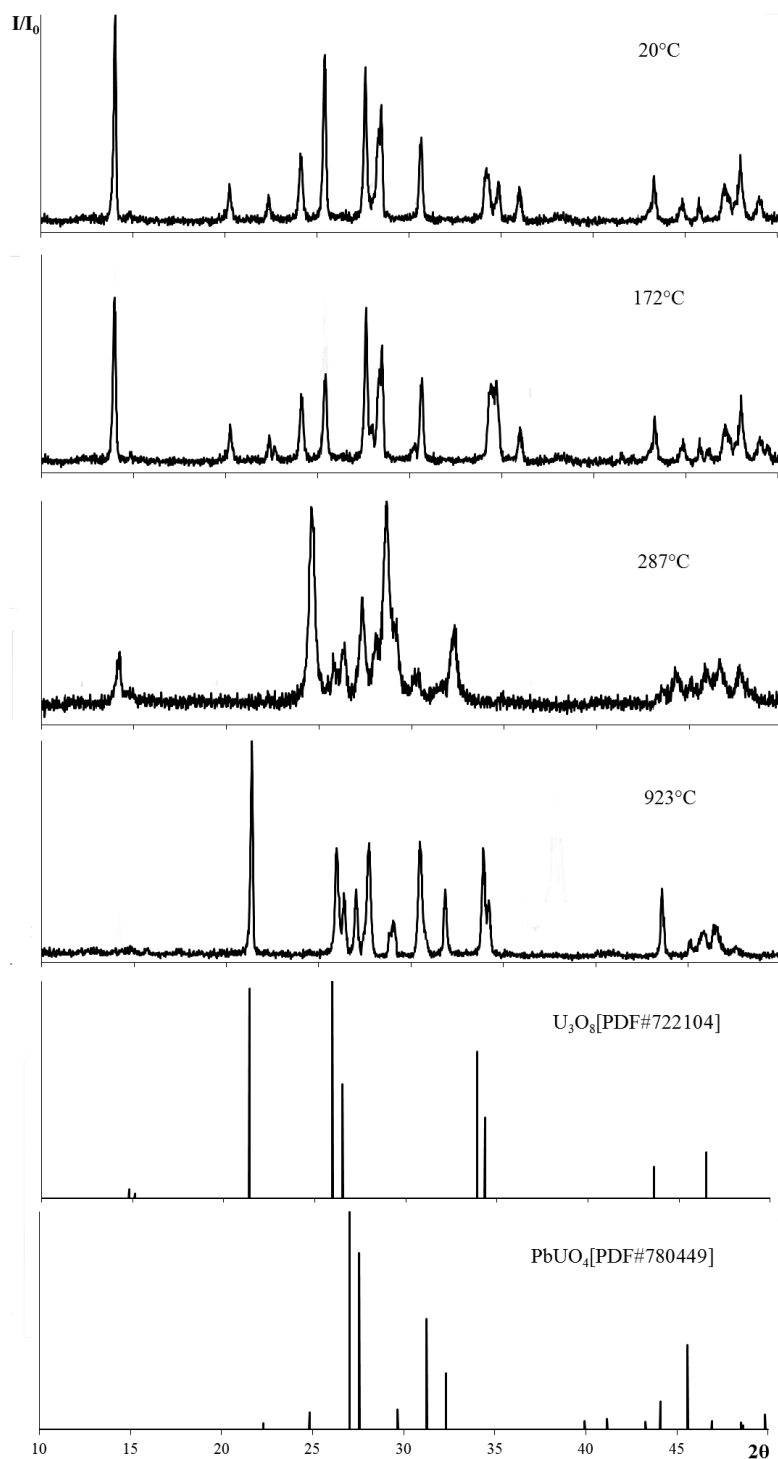
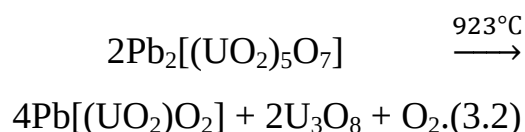
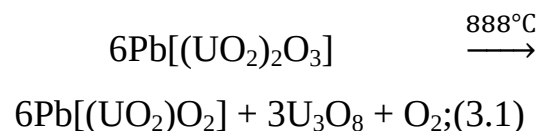


Рис. 3.11. Рентгеновские дифрактограммы ураната свинца состава $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, продуктов его дегидратации при 172°C $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 287°C $\text{Pb}_2\text{U}_5\text{O}_{17}$ и продуктов термораспада при 923°C PbUO_4 и U_3O_8 в сравнении с штрих рентгенограммами

ний урана в степени окисления +6. Сведения об уранатах $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_7]$ в литературе отсутствуют.

Дальнейшее нагревание соединений $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_7]$ при 888°C и 923°C приводит к эндотермическому распаду до моноураната свинца и оксида урана по следующим реакциям:



Эти соединения идентифицированы по результатам рентгенографических исследований (рис.3.10, рис. 3.11).

Таким образом, было показано, что наличие верхних размерных границ межслоевых атомов гексагидратов триуранатов не допускает получение аналогичного производного Pb .

Вместе с тем, следует отметить,

что участие в реакциях синтеза Pb приводит к образованию различных уранатов.

Так, в зависимости от продолжительности гидротермального синтеза возможно

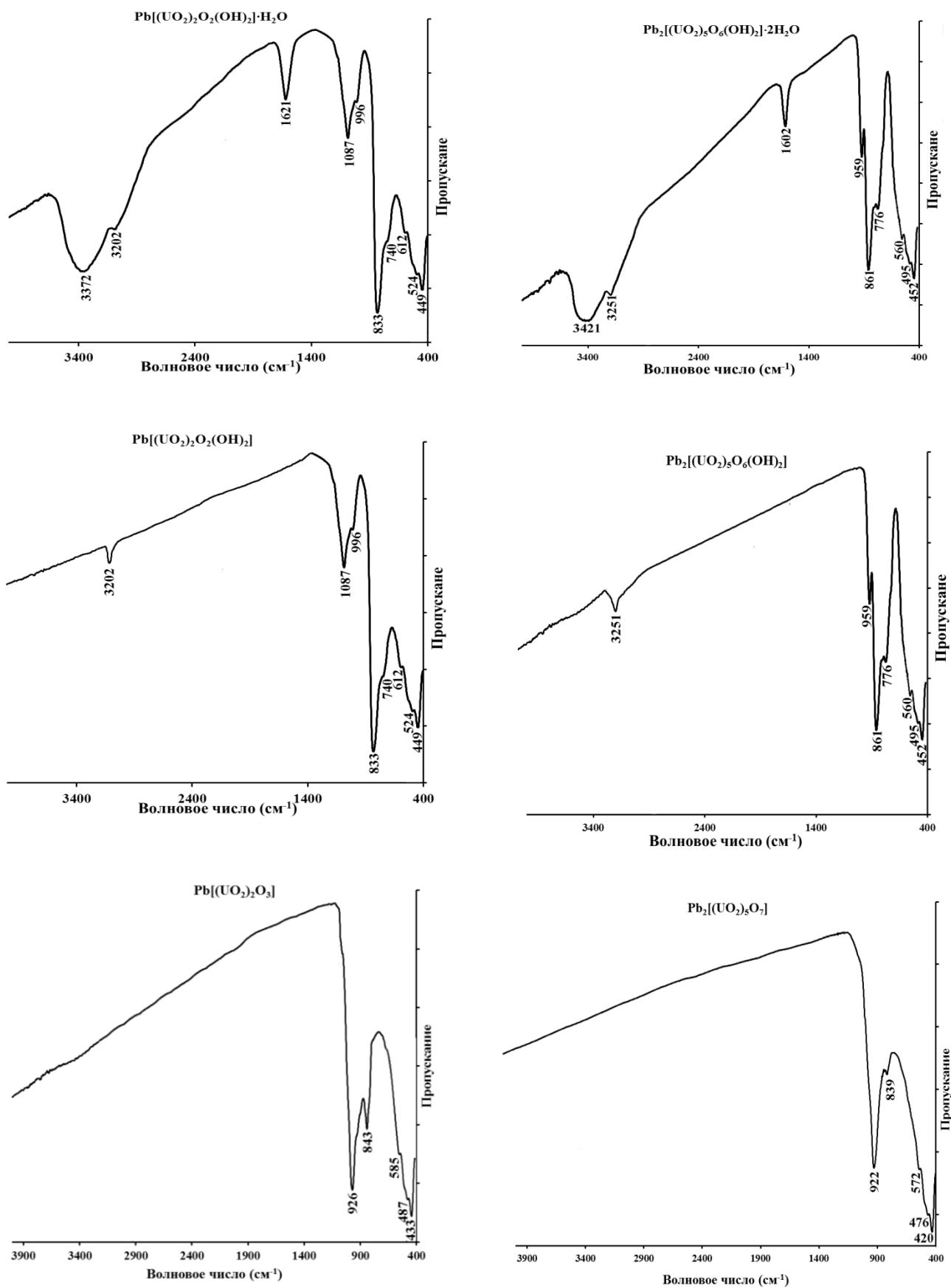


Рис. 3.12. ИК-спектры уранатов свинца состава $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, продуктов их дегидратации при 155°C $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]$ и 172°C $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]$, 248°C $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]$ и 287°C $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_7]$

Таблица 3.10.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах продуктов дегидратации
уранатов свинца

Соединение	$\nu(\text{U-OH})$	$\delta(\text{UOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{\delta+})$	$\nu(\text{U-O}_{\text{экв}})$
$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]$	3202 сл	1087 ср 996 пл	833 с	740 пл	612 пл 524 пл 449 с
$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]$	-	-	926 с	843 пл	585 пл 487 пл 433 с
$\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]$	3251 сл	959 ср	861 с	776 пл	560 пл 495 пл 452 с
$\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_7]$	-	-	922 с	839 пл	572 пл 476 пл 420 с

образование кристаллических уранатов свинца состава $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Результаты наших исследований показали, что в структуре этих соединений слои $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]_{2\infty}^{\delta-}$ и $[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]_{2\infty}^{\delta-}$ объединены в трехмерную решетку Н-связями, а низкозарядные формы атомов $\text{Pb}^{\delta+}$ находятся в координационном окружении атомов кислорода уран-кислородных полиэдров. Наблюдаемая тенденция поливариантности состава и строения образующихся фаз, по всей вероятности, обусловлена большими координационными возможностями атома Pb.

3.1.3. Уранаты f-переходных элементов состава $M^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr и Nd)

Уранаты редкоземельных элементов представляют собой весьма интересную для исследования группу соединений. С одной стороны, их идентичное электронное строение может являться основным критерием, определяющим возможность образования целого ряда соединений с аналогичным строением и свойствами. С другой стороны, существенное различие ионных радиусов, достигающее 22% для первого и последнего лантаноида, отражается на координационных возможностях РЗЭ и не может не оказывать влияния на состав, строение и свойства образующихся соединений. Таким образом, с точки зрения размерных параметров

полная формульная, функциональная и структурная аналогия для соединений всего ряда редкоземельных элементов, включая лантан и иттрий, маловероятна.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что в зависимости от природы РЗЭ возможно образование трех рядов структурно-родственных уранатов с аналогичными физико-химическими свойствами. Обсуждению результатов исследований этих соединений посвящен нижеследующий раздел диссертации.

3.1.3.1. Химический анализ, рентгенографическое и ИК-спектроскопическое исследование уранатов $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr и Nd)

Экспериментальные исследования возможности получения единого семейства уранатов с идентичным составом и строением показали, что ряд аналогичных соединений могут образовывать элементы от La до Nd. Синтезированные в нашей работе уранаты La, Ce, Pr и Nd являются формульными аналогами и в соответствии с результатами химического и рентгенофлуоресцентного анализа являются гексагидратами триуранатов с общей формулой $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$. Это хорошо видно из таблицы 3.11, в которой приведены результаты химического анализа полученных образцов в сравнении с расчетными данными.

Таблица 3.11.

Результаты химического анализа уранатов состава $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$

Соединение	$M_2^{III}O_3$, масс %		UO_3 , масс %		H_2O , масс %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$LaU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	(14.2±0.3)	14.4	(75.6±2.1)	76.0	(9.5±0.1)	9.6
$CeU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	(14.4±0.4)	14.5	(75.3±1.9)	75.9	(9.6±0.1)	9.6
$PrU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	(14.6±0.3)	14.6	(74.5±1.5)	75.9	(9.4±0.1)	9.5
$NdU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	(14.5±0.4)	14.8	(75.1±1.8)	75.7	(9.4±0.1)	9.5

Рентгенограммы $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ свидетельствуют о том, что все соединения данного ряда являются индивидуальными фазами и получены в кристаллическом состоянии (рис. 3.13).

При этом кристаллические решетки триуранатов РЗЭ, аналогично ранее рассмотренным производным d-переходных элементов, имеют слоистое строение. Вывод о слоистом характере структуры исследуемых соединений можно сделать

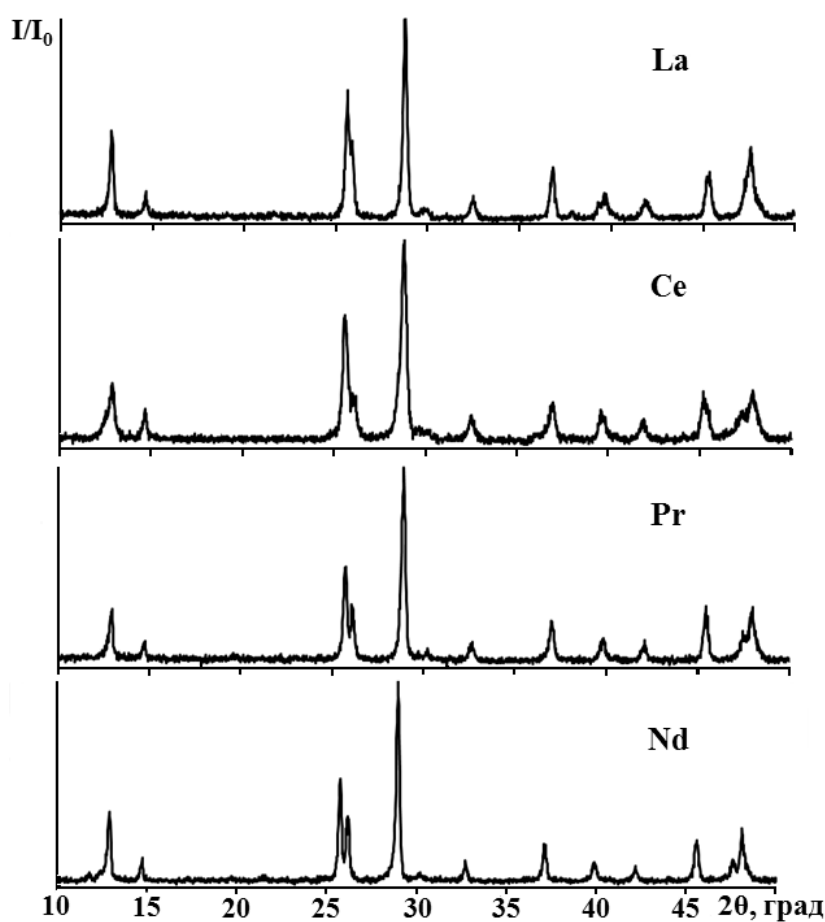


Рис. 3.13. Рентгенограммы кристаллогидратов уранатов La, Ce, Pr и Nd

на основании наличия весьма интенсивных рефлексов отражения в области малых углов 2θ и системы пинокоидальных максимумов на дифрактограммах образцов (рис. 3.13). Рентгенографические характеристики уранатов La, Ce, Pr и Nd, представленные в таблице 3.12, свидетельствуют о том, что каждому из приведенных наборов межплоскостных расстояний соответствуют весьма близкие по положению и относительной интенсивности максимумы отражения. Это позволяет считать, что все исследуемые уранаты

являются не только формульными, но и рентгенографическими аналогами.

Функциональная аналогия уранатов La, Ce, Pr и Nd наглядно отражена в результатах ИК-спектроскопических исследований. ИК-спектры всех соединений $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ имеют аналогичный вид. В качестве примера на рисунке 3.14 представлен ИК-спектр ураната La.

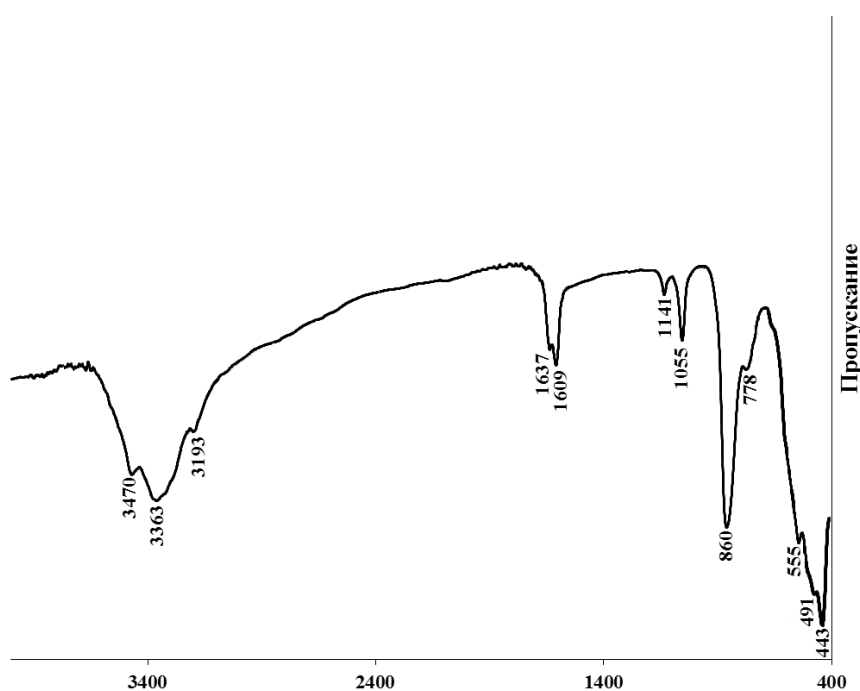
Отнесение полос поглощения в соединениях $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ приведено в таблице 3.13. В ИК-спектрах всех представленных в таблице уранатов в интервале волновых чисел $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям функциональных групп четырех видов. Это колебания уранильного фрагмента $UO_2^{\delta+}$, U-O в экваториальной плоскости полиэдра урана, молекулярной H_2O и уран-гидроксидных групп.

Таблица 3.12.

Рентгенографические данные уранатов $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$

LaU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O		CeU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O		PrU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O		NdU ₃ O _{10.5} ·6H ₂ O	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
7.047	49	7.081	51	7.036	48	7.025	49
6.018	20	6.059	19	6.115	21	5.961	19
3.476	96	3.493	95	3.491	91	3.472	87
3.115	100	3.127	100	3.110	100	3.114	100
2.765	19	2.768	18	2.767	16	2.756	11
2.475	23	2.475	21	2.438	21	2.463	19
2.455	24	2.438	25	2.349	27	2.348	28
2.278	22	2.281	12	2.273	14	2.275	9
2.168	16	2.167	14	2.165	11	2.166	10
2.001	33	2.003	33	2.004	34	2.001	19
1.919	33	1.938	29	1.921	31	1.931	28
1.883	12	1.894	13	1.905	18	1.883	9

Валентные колебания $\nu(UO_2^{\delta+})$ разделены на составляющие ν_{as} и ν_s , что указывает на нелинейную, либо неравноплечную конфигурацию уранильного

Рис. 3.14. ИК спектр соединения состава LaU₃O_{10.5}·6H₂O

фрагмента $UO_2^{\delta+}$. При этом, для всех исследуемых уранатов положение полос ν_{as} и ν_s уранильного фрагмента хорошо согласуется с математической моделью, предложенной Bagnall и Wakerley [51] $\nu_s = 0.912 \cdot \nu_{as} - 1.04$ (см⁻¹).

В целом, наличие в ИК-спектрах исследуемых соединений колебаний

уранильного фрагмента $\nu(UO_2^{\delta+})$, наряду со светло-желтой окраской уранатов, свидетельствуют о том, что уран в составе соединений имеет степень окисления +6 и в этом состоянии проявляет тенденцию к формированию слоистого типа структуры.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах уранатов состава



Соединение	$\nu(H_2O)$	$\nu(U-OH)$	$\delta(HOH)$	$\delta(UOH)$	$\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$	$\nu_s(UO_2^{\delta+})$	$\nu(U-O_{эКВ})$
$LaU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	3470 с 3363 с	3193 пл	1637 пл 1609 ср	1141 сл 1055 ср	860 с	778 пл	555 пл 491 пл 443 с
$CeU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	3480 с 3364 с	3182 пл	1641 пл 1605 ср	1147 сл 1060 ср	862 с	785 пл	559 пл 489 пл 445 с
$PrU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	3478 с 3356 с	3172 пл	1636 пл 1602 ср	1149 сл 1068 ср	858 с	782 пл	557 пл 490 пл 441 с
$NdU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	3479 с 3363 с	3169 пл	1645 пл 1599 ср	1152 сл 1074 ср	858 с	777 пл	552 пл 492 пл 448 с

Полосы поглощения в области 440-560 $см^{-1}$, как уже обсуждалось в разделе 3.1.1.2, по всей вероятности, следует отнести к колебаниям U-O в экваториальной плоскости полиэдра.

Наличие полос поглощения в области 1645-1599 $см^{-1}$, соответствующих деформационным колебаниям молекул воды, свидетельствуют о молекулярной форме нахождения H_2O в кристаллической решетке уранатов [46]. При этом обращает на себя внимание разрешение полос деформационных колебаний H_2O . Валентные колебания $\nu(H-OH)$ представлены в спектрах интегральными полосами в области 3600-3300 $см^{-1}$ с несколькими максимумами поглощения. Такое разрешение полос в области деформационных и валентных колебаний воды может свидетельствовать о разветвленной сети неравноценных водородных связей.

Часть молекул воды входит в состав слоев в виде уран-гидроксидных групп, представленных в ИК-спектрах соединений валентными колебаниями U-OH при 3193-3169 $см^{-1}$. Полосы в интервале 1055-1152 $см^{-1}$, вероятнее всего, могут быть отнесены к соответствующим деформационным колебаниям UOH.

Таким образом, совокупность представленных в данном разделе результатов исследований свидетельствует о том, что РЗЭ от La до Nd образуют структурно-родственные гексагидраты триуранатов со слоистым строением. Все соедине-

ния данного ряда проявляют выраженную формульную, рентгенографическую и функциональную аналогию.

3.1.3.2. Термический анализ и высокотемпературная рентгенография уранатов состава $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} - La, Ce, Pr и Nd)

В данном разделе рассмотрены результаты термографического анализа, реализованного в сочетании с методами высокотемпературной рентгенографии и ИК-спектроскопии. Данные исследования выполнены с целью определения роли H_2O в стабилизации структуры уранатов La, Ce, Pr и Nd, а также для установления структурных изменений, происходящих в процессе дегидратации.

На основании результатов термографических исследований, которые представлены на рисунке 3.15 и в таблице 3.14, все молекулы воды в соединениях рассматриваемого ряда по температуре удаления делятся на три типа.

Таблица 3.14.

Температуры эффектов на кривых ДТА для соединений
 $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd)

Соединение	I	II	III
$LaU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	93	196	317
$CeU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	101	205	325
$PrU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	114	218	343
$NdU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$	120	221	352

Первые три молекулы цеолитоподобной воды удаляются при температуре 93-120°C. Набор рентгенографических характеристик при этом не претерпевает каких-либо изменений и структура ураната сохраняется (рис. 3.16). Удаление двух последующих молекул воды, в соответствии с кривой ДТА, происходит в интервале температур 196-221°C. Высокие температуры второго этапа дегидратации могут быть обусловлены тем, что обе молекулы H_2O координированы межслоевыми атомами М (III).

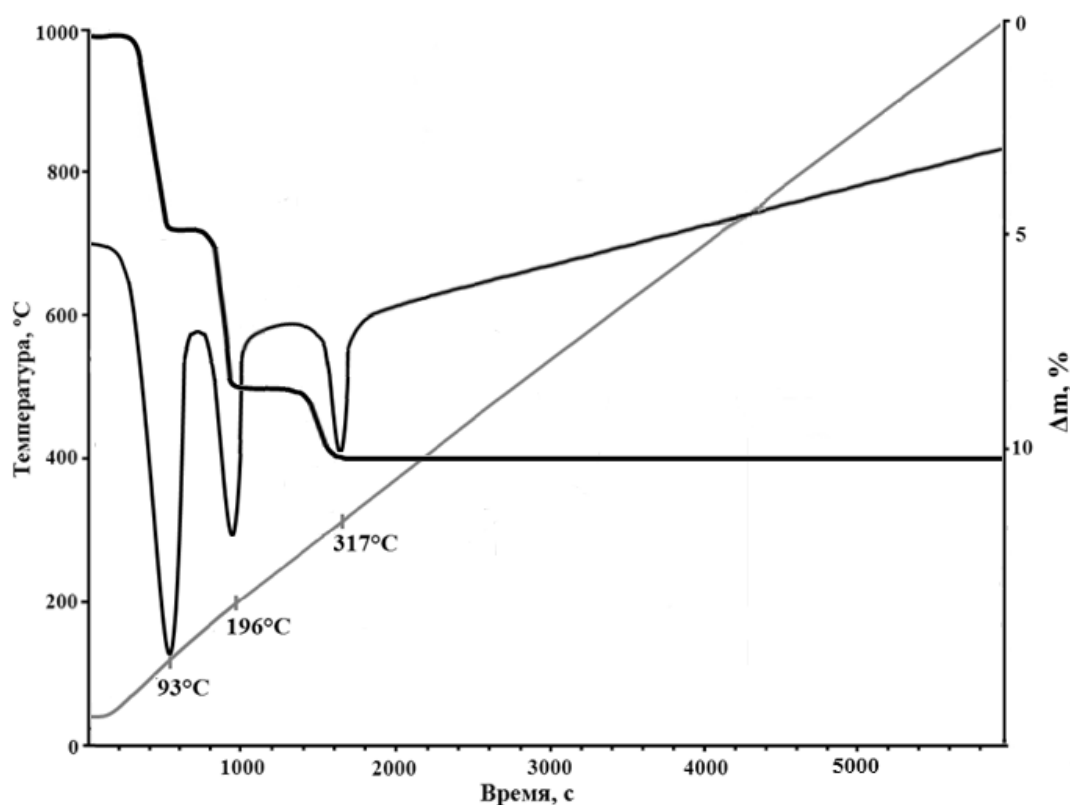


Рис. 3.15. Термограмма соединения состава $\text{LaU}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

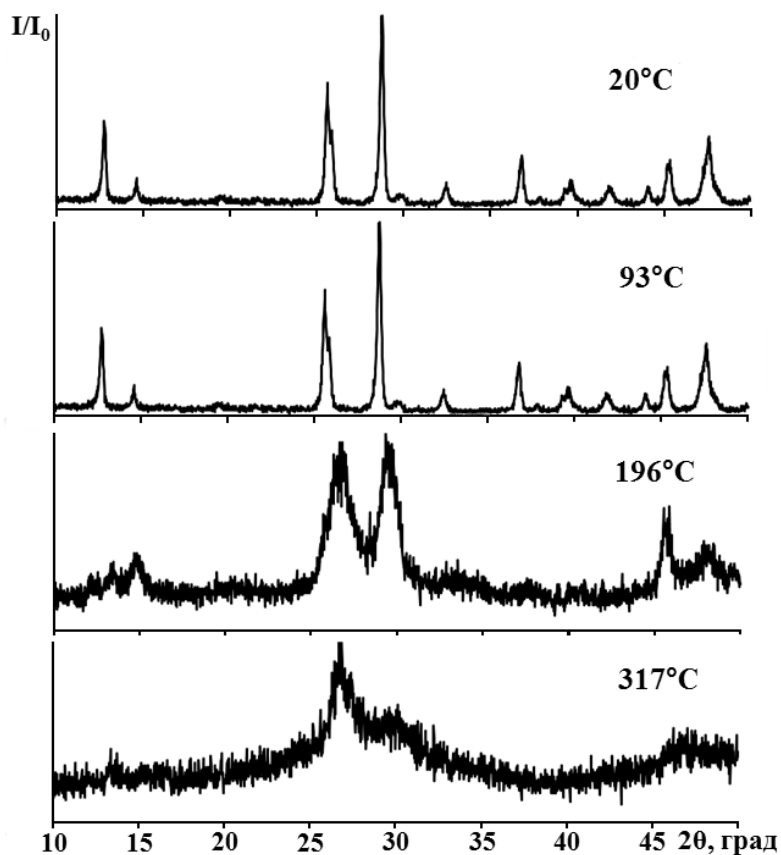


Рис. 3.16. Рентгенограммы продуктов дегидратации соединения состава $\text{LaU}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Подтверждением этому служат результаты рентгенографических исследований продуктов дегидратации.

Исчезновение слоистого мотива структуры и аморфизация уранатов РЗЭ, проявляющаяся в значительном уширении дифракционных пиков, является следствием нарушения координационного окружения $\text{M}(\text{III})$ (рис. 3.16).

При этом в ИК-спектре наблюдается исчезновение полос поглощения

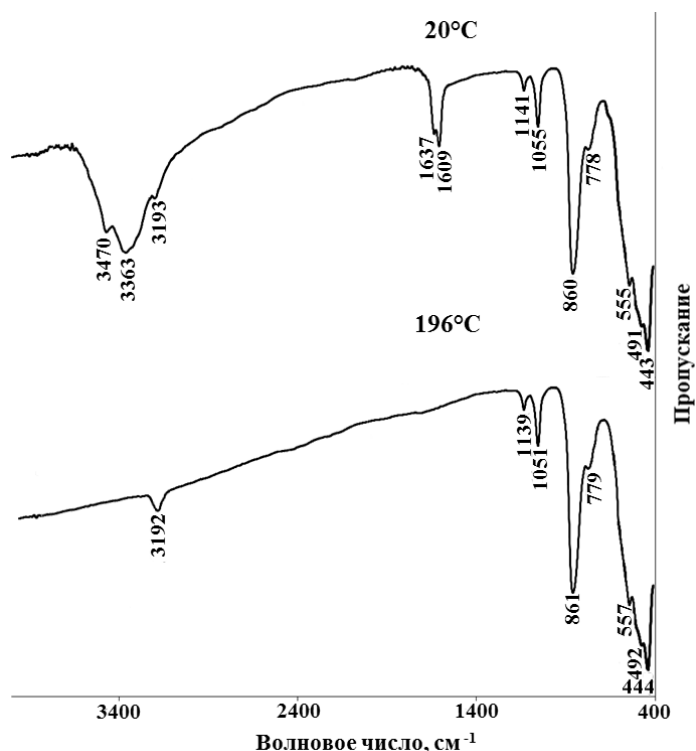


Рис. 3.17. ИК-спектры исходного кристаллогидрата ураната La и продукта его дегидратации

молекулярной H_2O с сохранением колебаний UOH (рис. 3.17). Этот факт наряду с отсутствием каких-либо иных процессов кроме дегидратации дает основание полагать, что формульная единица исследуемых соединений может быть записана в следующем виде $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Полное обезвоживание исследуемых соединений в результате конденсации гидроксогрупп в составе UOH наблюдается в температурном интервале 317-352°C

и сопровождается полным разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния. Дальнейшее повышение температуры до 1000°C не приводит к каким-либо структурным изменениям и в продуктах термораспада присутствует неидентифицируемая смесь аморфных фаз.

Таким образом, результаты термографических исследований позволяют заключить, что соединения La, Ce, Pr и Nd характеризуются аналогичным положением и функцией молекул H_2O в структуре $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При этом низкая термическая устойчивость уранатов данного ряда является подтверждением слоистого строения рассматриваемых соединений.

Подведем итог представленным в данном разделе результатам исследований состава, строения и свойств соединений, образующихся при совместном присутствии урана с рядом редкоземельных элементов цериевой группы. Показано, что изоморфные гексагидраты триуранатов РЗЭ $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образуются в весьма ограниченном интервале ионных радиусов $\text{M}(\text{III})$ от 1.03 Å для La до 0.98 Å для Nd [161]. Структура всех производных этого семейства уранатов образована слоями, состоящими из уран-кислородных полиэдров. При этом атомы

М (III) расположены в межслоевом пространстве и вместе с молекулами H_2O и уран-гидроксидными группами осуществляют связывание слоев в трехмерную стабильную структуру.

3.1.4. Уранаты *f*-переходных элементов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd и Dy)

Изменение координационных возможностей при переходе от Nd к Sm находит отражение в формировании уранатов иного состава и строения. Так, La, Ce, Pr и Nd, для которых отношение ионных радиусов к радиусу атома кислорода находится в интервале характерном для координационного числа 9 [5], образуют единое семейство уранатов $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, рассмотренных в предыдущем разделе диссертации. Участие в реакциях синтеза Nd, Sm, Eu, Gd и Dy, для которых вероятно более низкая координация, приводит к получению гексауранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Обсуждение результатов исследования уранатов ряда $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ представлено в данной главе в той же последовательности, что и для ранее изученных соединений.

3.1.4.1. Химический анализ и рентгенографическое исследование уранатов $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd и Dy)

Результаты химического и рентгенофлуоресцентного анализа уранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15.

Результаты химического анализа уранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy

Соединение	$\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$, масс %		UO_3 , масс %		H_2O , масс %	
	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$\text{NdU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8.1 ± 0.2	8.2	82.9 ± 1.6	83.1	8.7 ± 0.1	8.7
$\text{SmU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8.3 ± 0.3	8.4	82.1 ± 1.6	82.9	8.6 ± 0.1	8.7
$\text{EuU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8.4 ± 0.2	8.5	82.8 ± 1.8	82.8	8.6 ± 0.1	8.7
$\text{GdU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8.4 ± 0.3	8.7	81.9 ± 2.1	82.6	8.5 ± 0.1	8.7
$\text{DyU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8.7 ± 0.3	8.9	82.1 ± 1.9	82.4	8.6 ± 0.1	8.7

Все синтезированные соединения характеризуются постоянством стехиометрии и формульной аналогией. Их состав в соответствии с полученными данными может быть отражен брутто формулой следующего вида $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$.

Рентгенографическое подобие полученных гексауранатов между собой установлено на основании результатов рентгенофазового анализа. Об этом свидетельствует аналогичное число максимумов отражений, их близкое положение и относительная интенсивность на рентгенограммах всех исследуемых соединений (рис. 3.18). Каждое из соединений рассматриваемого ряда имеет кристаллическую решетку с ярко выраженным слоистым строением. На это указывает наличие интенсивных максимумов отражения от урановых слоевых плоскостей в области малых углов 2θ , характеризующихся индексами типа 002 (рис.3.18, табл. 3.16).

Результаты аналитического индицирования, проведенного с целью уточнения параметров элементарных ячеек гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy представлены в таблице 3.17. Из полученных данных видно, что все они характеризуются близкими значениями параметров “а” и “b”, которые определяются размерными характеристиками слоя. В этой связи можно сделать вывод о подобном строении урановых слоев в структуре всех производных семейства уранатов $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$. Величина параметра элементарной ячейки “с”, связанная с межслоевым расстоянием d_{002} , незначительно уменьшается при переходе к производным РЗЭ с меньшими ионными радиусами. Ана-

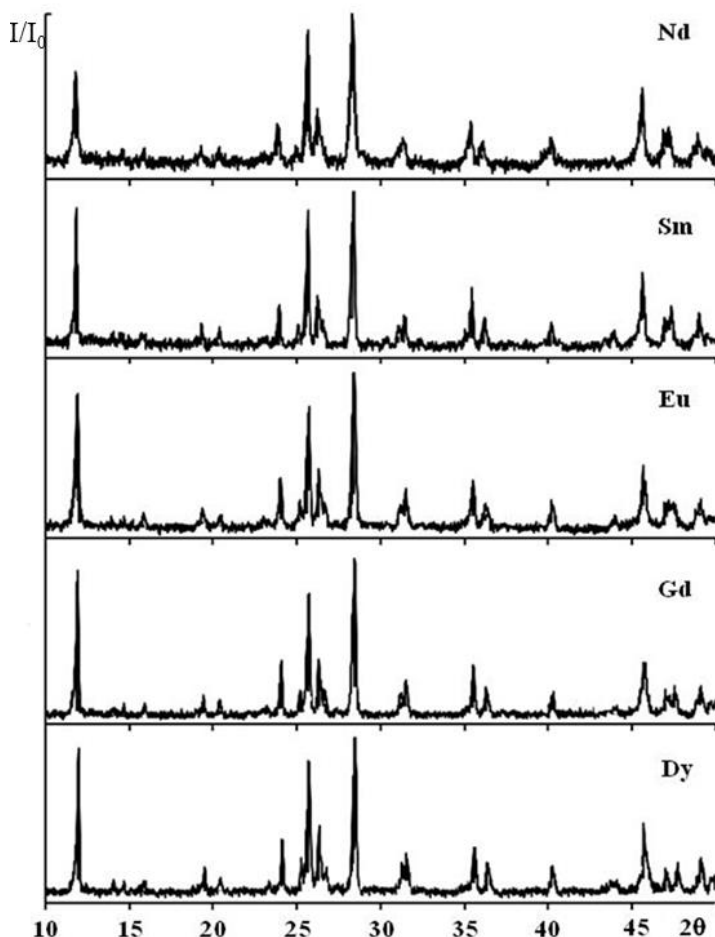


Рис. 3.18. Рентгенограммы кристаллогидратов гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy

логичная тенденция наблюдается и для объемов элементарных ячеек. Такое не-
 существенное влияние природы атома М (III) на межслоевое расстояние может
 быть обусловлено наличием в кристаллической структуре соединений молекул
 кристаллизационной воды, которые находятся в межслоевом пространстве и при-
 нимают участие в связывании урановых слоев друг с другом. В результате этого

Таблица 3.16.

Рентгенографические данные уранатов $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$

<i>hkl</i>	Nd		Sm		Eu		Gd		Dy	
	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
002	7.5096	60	7.4919	70	7.4532	83	7.4389	86	7.4313	65
012	6.4052	3	6.3233	4	6.3458	3	6.3292	5	6.3345	3
020	6.1060	5	6.1253	6	6.0361	3	6.0439	5	6.0566	4
120	5.5947	8	5.6176	6	5.5824	8	5.5714	5	5.5754	7
013	4.6059	10	4.5947	12	4.5784	10	4.5667	13	4.5590	10
113	4.3866	9	4.3638	9	4.3543	7	4.3504	8	4.3518	7
312	3.8235	5	3.8338	4	3.8192	4	3.8180	5	3.8108	5
004	3.7340	25	3.7192	25	3.7070	29	3.7070	29	3.6926	26
400	3.5662	10	3.5517	11	3.5387	13	3.5336	12	3.5311	13
114	3.4772	85	3.4755	77	3.4694	75	3.4673	78	3.4693	86
223	3.3947	32	3.3953	30	3.3864	29	3.3856	31	3.3879	33
411	3.3436	4	3.3534	11	3.3411	13	3.3362	12	3.3405	12
033	3.1538	100	3.1499	100	3.1431	100	3.1412	100	3.1425	100
233	2.8901	6	2.8774	12	2.8702	13	2.8666	13	2.8733	14
314	2.8599	15	2.8483	19	2.8435	19	2.8415	22	2.8382	22
305	2.5401	29	2.5343	34	2.5297	28	2.5270	31	2.5245	30
006	2.4923	14	2.4836	17	2.4760	14	2.4746	17	2.4711	17
244	2.2462	19	2.2463	14	2.2422	15	2.2414	13	2.2431	17
541	2.0646	6	2.0623	8	2.0601	6	2.0580	6	2.0596	10
353	1.9913	45	1.9886	46	1.9866	36	1.9862	37	1.9864	48
261	1.9372	18	1.9357	17	1.9348	14	1.9333	13	1.9333	21
317	1.9279	19	1.9223	21	1.9240	14	1.9124	16	1.9069	19
641	1.8614	18	1.8594	23	1.8568	15	1.8560	18	1.8567	26

слои расходятся на расстояние, по сравнению с которым различия в размерах
 атомов М (III) становятся менее заметными.

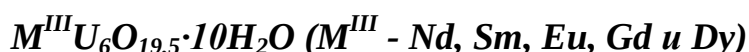
Таблица 3.17.

Параметры элементарных ячеек уранатов ряда $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$

M^{III}	a, Å	b, Å	c, Å	объем ячейки, Å ³
Nd	14.277±0.012	12.186±0.008	14.965±0.008	2604±2
Sm	14.267±0.022	12.181±0.015	14.914±0.015	2592±4
Eu	14.236±0.024	12.162±0.017	14.891±0.017	2578±4
Gd	14.218±0.023	12.162±0.016	14.855±0.016	2569±4
Dy	14.218±0.027	12.176±0.018	14.828±0.019	2567±5

Таким образом, представленные в данном разделе результаты химического и рентгенографического анализа уранатов $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd и Dy) являются наглядным свидетельством формульной и рентгенофазовой аналогии всех производных в рамках этого ряда соединений.

3.1.4.2. ИК-спектроскопическое исследования уранатов состава



Для более полной интерпретации строения гексауранатов РЗЭ на следующем этапе работы было проведено ИК-спектроскопическое исследование. В целом, ИК-спектры всех синтезированных гексауранатов содержат одинаковый набор полос поглощения с близкими волновыми числами и относительной интенсивностью, что свидетельствует об их функциональной аналогии. В качестве иллюстрации на рисунке 3.19 приведен ИК-спектр гексаураната Eu, а в таблице 3.18 представлено отнесение полос в спектрах всех соединений.

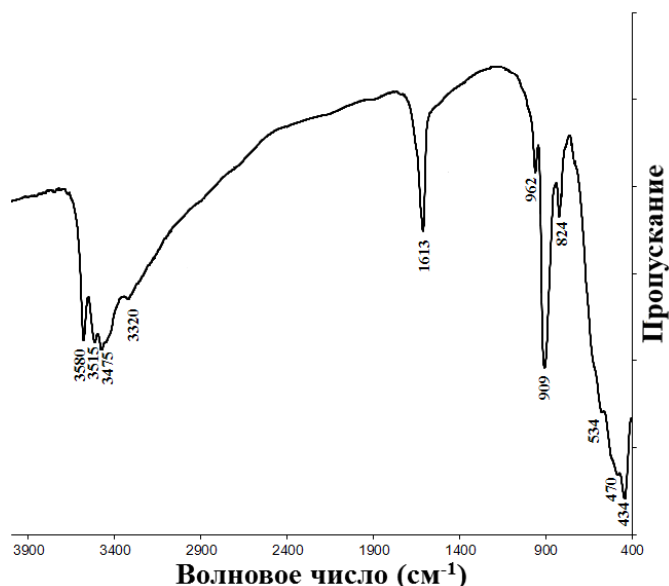


Рис. 3.19. ИК-спектр ураната состава $EuU_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$

Из полученных спектров видно, что для гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy в ИК области активны колебания четырех видов функциональных групп. Это колебания уранильного фрагмента $UO_2^{\delta+}$, U-O в экваториальной плоскости полиэдра урана, колебания молекулярной H_2O и уран-гидроксидных групп.

Координационный полиэдр урана представлен в ИК-спектре в виде двух групп колебаний: колебания уранильного фрагмента $UO_2^{\delta+}$ в аксиальной плоскости и колебания U-O в экваториальной плоскости.

Аналогично рассмотренным в разделе 3.1.3 триуранатам La, Ce, Pr и Nd уранильная группировка в составе $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ имеет нелинейную либо неравноплечную конфигурацию. Этот вывод сделан нами на основании разделения полос валентных колебаний уранильного фрагмента $\nu(UO_2^{\delta+})$ на составляющие ν_{as} и ν_s . Их положение также находится в определенной корреляции друг с другом,

Таблица 3.18.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах уранатов состава

$M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)

Соединение	$\nu(H_2O)$	$\nu(U-OH)$	$\delta(HOH)$	$\delta(UOH)$	$\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$	$\nu_s(UO_2^{\delta+})$	$\nu(U-O_{экв})$
NdU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	3573 с 3518 с 3473 с	3320 пл	1613 с	962 ср	914 с	827 пл	540 пл 471 пл 439 с
SmU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	3578 с 3517 с 3475 с	3319 пл	1620 с	963 ср	914 с	825 пл	536 пл 468 пл 437 с
EuU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	3580 с 3515 с 3475 с	3320 пл	1613 с	962 ср	909 с	824 пл	534 пл 470 пл 434 с
GdU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	3581 с 3514 с 3472 с	3322 пл	1615 с	963 ср	907 с	826 пл	533 пл 470 пл 436 с
DyU ₆ O _{19.5} ·10H ₂ O	3582 с 3510 с 3471 с	3326 пл	1614 с	961 ср	905 с	825 пл	531 пл 469 пл 438 с

укладывающейся в математическую модель, которая более подробно описана в разделе 3.1.3.

Следует отметить, что положение полосы $\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$, которая наблюдается при 905 – 914 см⁻¹, характерно для октаэдрической координации кислородных полиэдров урана [4].

Полосы, соответствующие колебаниям U-O в экваториальной плоскости уранового многогранника, наблюдаются в интервале 450-650 см⁻¹. Однако, как уже было отмечено ранее, максимумы поглощения в этой части спектра, по мнению некоторых авторов, можно отнести к колебаниям γUOH или либрационными колебаниями молекул воды. Поэтому относить полосы в данном диапазоне к экваториальным колебаниям U-O необходимо с определенным допущением.

Для мономерных молекул H_2O в газовой фазе характерна полоса деформационных колебаний δ при 1595 см^{-1} [46]. Смещение этой полосы в коротковолновую область 1621 см^{-1} в наблюдаемых нами спектрах является характерным признаком участия молекул H_2O в образовании Н-связей при сохранении ими молекулярной индивидуальности. В силу этой же причины колебания $\nu(\text{H-OH})$ представлены в спектрах интегральными полосами в области $3600\text{-}3300 \text{ см}^{-1}$ с несколькими максимумами поглощения.

Наличие полос поглощения в области $3320\text{-}3326 \text{ см}^{-1}$ и $961\text{-}962 \text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о валентных и деформационных колебаниях OH – группы в составе полиэдров урана. Такое низкочастотное положение $\delta(\text{UOH})$ является следствием достаточно большой приведенной массы колебательного фрагмента UOH [55].

Подводя итог представленным в данном разделе результатам ИК-спектроскопических исследований гексауранатов Nd , Sm , Eu , Gd и Dy необходимо отметить функциональное подобие слоев и соединений в целом.

3.1.4.3. Термический анализ и высокотемпературная рентгенография уранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} - Nd , Sm , Eu , Gd и Dy)

Для получения более полной и исчерпывающей информации о состоянии воды в структуре соединений и процессах, протекающих при нагревании кристаллогидратов гексауранатов РЗЭ, было проведено термографическое исследование в сочетании с методами высокотемпературной рентгенографии и ИК-спектроскопии. Термограммы всех исследуемых соединений характеризуются одинаковым количеством аналогичных тепловых эффектов, которые отличаются друг от друга лишь температурными интервалами. Из рисунка 3.20 и таблицы 3.19, в которых представлены результаты термического анализа $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, видно, что процесс дегидратации соединений протекает в два этапа в весьма широком температурном интервале.

Первый эндоэффект на кривой ДТА наблюдается при 195-203°C и по результатам термогравиметрии соответствует удалению семи из десяти молекул воды и образованию фазы $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 3H_2O$.

Удаление этих молекул воды приводит к уменьшению кристалличности, проявляющемуся в значительном уширении дифракционных максимумов (рис. 3.21).

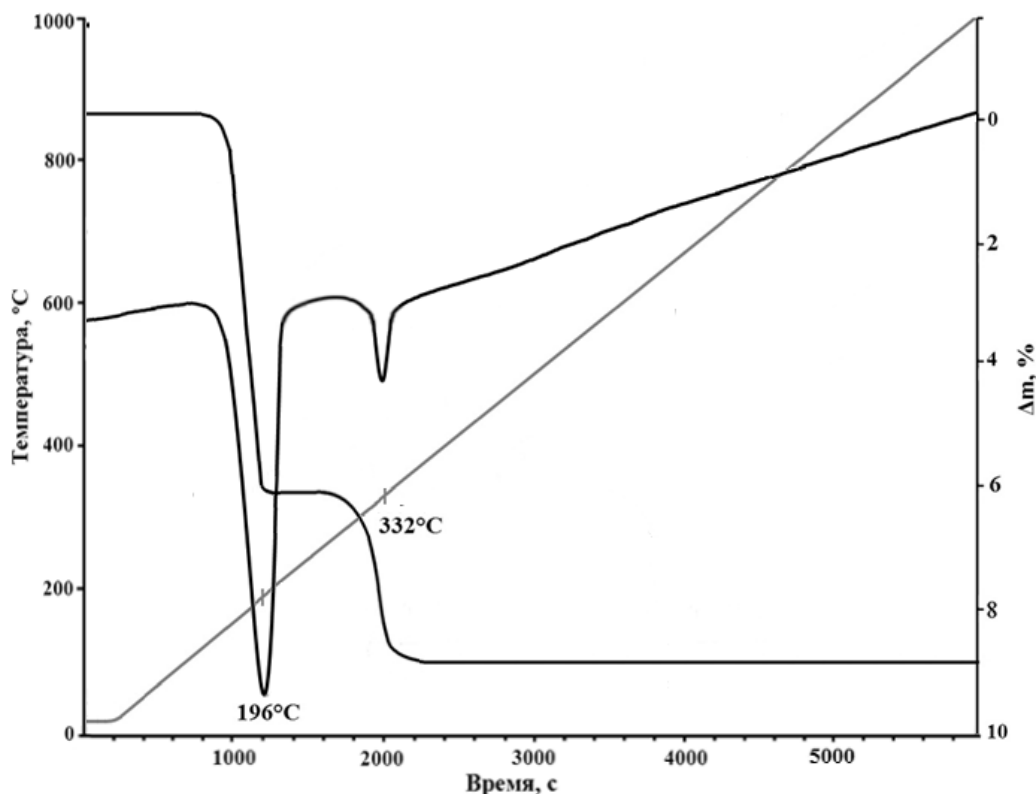


Рис. 3.20. Термограмма кристаллогидрата гексаураната Eu

Таблица 3.19.

Температуры эффектов на кривых ДТА для соединений $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$
(M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)

Соединение	I	II
$NdU_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$	206	295
$SmU_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$	203	302
$EuU_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$	196	332
$GdU_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$	193	341
$DyU_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$	190	349

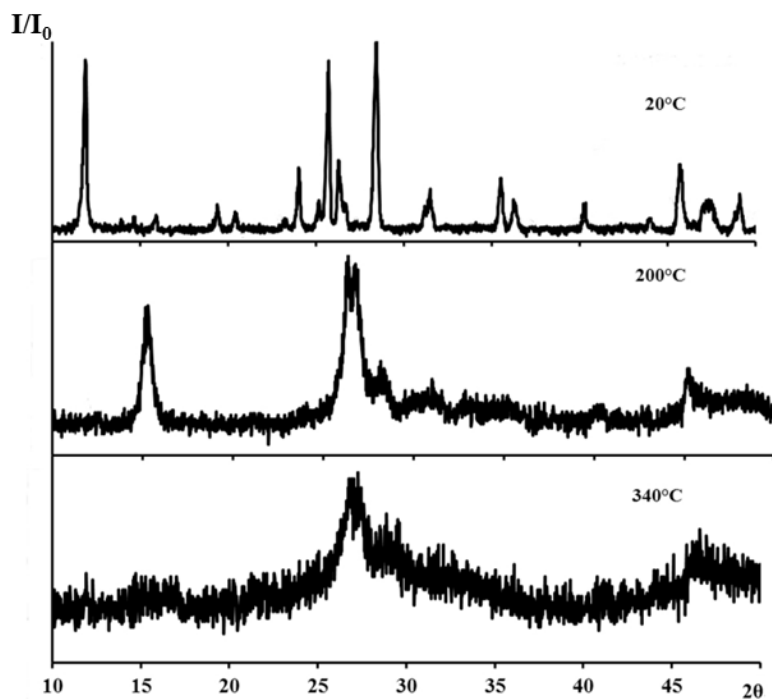
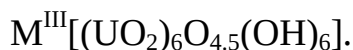


Рис. 3.21. Рентгенограммы продуктов дегидратации кристаллогидрата гексаураната Eu



Процесс дегидратации завершается удалением последних трех молекул воды при 302-332°C и сопровождается полным разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния (рис. 3.21).

Таким образом, в данном разделе представлены результаты термического анализа гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что все рассматриваемые со-

В ИК-спектре продукта дегидратации (рис. 3.22) исчезают полосы $\nu(H_2O)$ в интервале 3600-3300 cm^{-1} и $\delta(H_2O)$ при 1621 cm^{-1} , но сохраняются полосы $\nu(U-OH)$ 3200 cm^{-1} и $\delta(UOH)$ 961-962 cm^{-1} . Такая трансформация спектра показывает что, в продукте дегидратации содержатся не молекулы H_2O , а эквивалентное им количество гидроксидных групп OH и образующееся соединение имеет состав

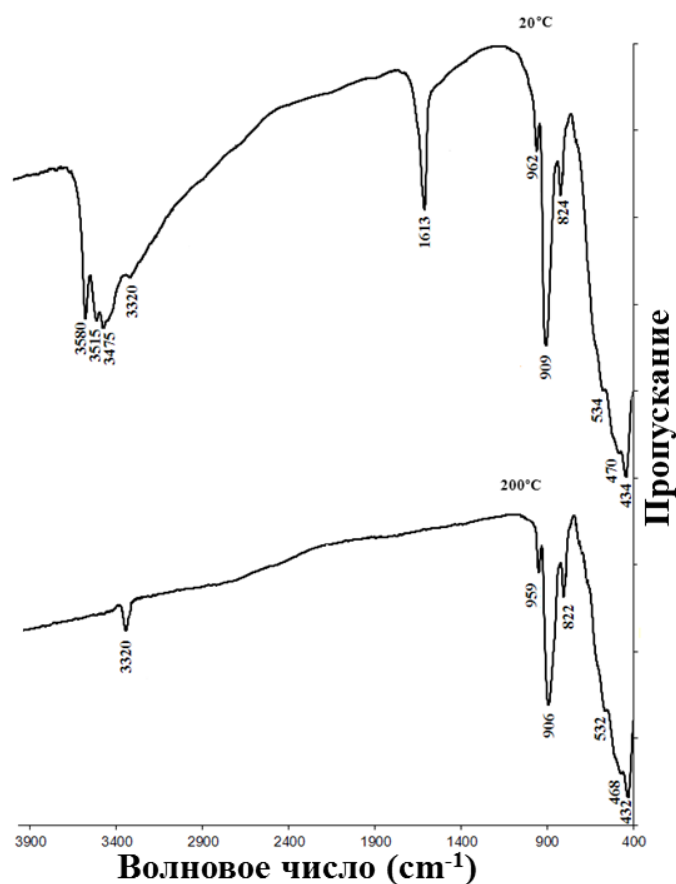


Рис. 3.22. ИК-спектры исходного кристаллогидрата гексаураната Eu и продукта его дегидратации

единения являются аналогами и их состав может быть отображен следующей формулой $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$. При этом часть молекул воды в структуре соединений сохраняет молекулярную индивидуальность и расположена в межслоевом пространстве, другая часть – в виде гидроксогрупп входит в состав урановых слоев.

Подводя итог представленным в данном разделе результатам исследований необходимо отметить, что Nd, Sm, Eu, Gd и Dy, ионные радиусы которых расположены в интервале от $0.98\text{\AA}$ для Nd до $0.91\text{\AA}$ для Dy, образуют устойчивые соединения с ураном в виде гексауранатов состава $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$. Все производные данного ряда получены и исследованы впервые. В этих соединениях формируются двумерные бесконечные слои $[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6]_{2\infty}^{6-}$, структурными единицами которых являются координационные полиэдры урана. Урановые слои связаны в трехмерную кристаллическую решетку посредством катионных форм атомов M (III), молекул воды и уран-гидроксидных групп.

3.1.5. Уранаты f-переходных элементов состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb и Y)

В процессе синтеза уранатов было установлено, что ряд РЗЭ иттриевой группы, среди которых нами рассмотрены Dy, Ho, Er, Yb и Y, образуют соединения, отличающиеся от ранее рассмотренных по составу и строению. Результаты химического и рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 3.20) свидетельствуют, что полученные соединения являются диуранатами и их формульная единица может быть записана в следующем виде $M^{III}U_2O_{7.5}$. При этом обращает на себя внимание, что в отличие от всех исследованных в данной диссертационной работе уранатов, полученные соединения не содержат в своей структуре каких-либо форм H_2O и являются безводными фазами.

Результаты химического анализа уранатов состава $M^{III}U_2O_{7.5}$

Соединение	$M_2^{III}O_3$, масс %		UO_3 , масс %	
	найд.	выч.	найд.	выч.
$DyU_2O_{7.5}$	24.1 ± 0.5	24.6	73.9 ± 1.8	75.4
$HoU_2O_{7.5}$	24.3 ± 0.8	24.8	73.6 ± 1.9	75.2
$ErU_2O_{7.5}$	24.5 ± 0.7	25.1	73.3 ± 1.7	74.9
$YbU_2O_{7.5}$	25.0 ± 0.6	25.6	72.9 ± 2.1	74.4
$YU_2O_{7.5}$	16.1 ± 0.4	16.5	81.8 ± 1.9	83.5

Подтверждением рентгенографической аналогии всех диуранатов РЗЭ являются представленные на рисунке 3.23 и в таблице 3.21 результаты рентгенофазового анализа. Отсутствие на рентгенограммах образцов максимумов отражения

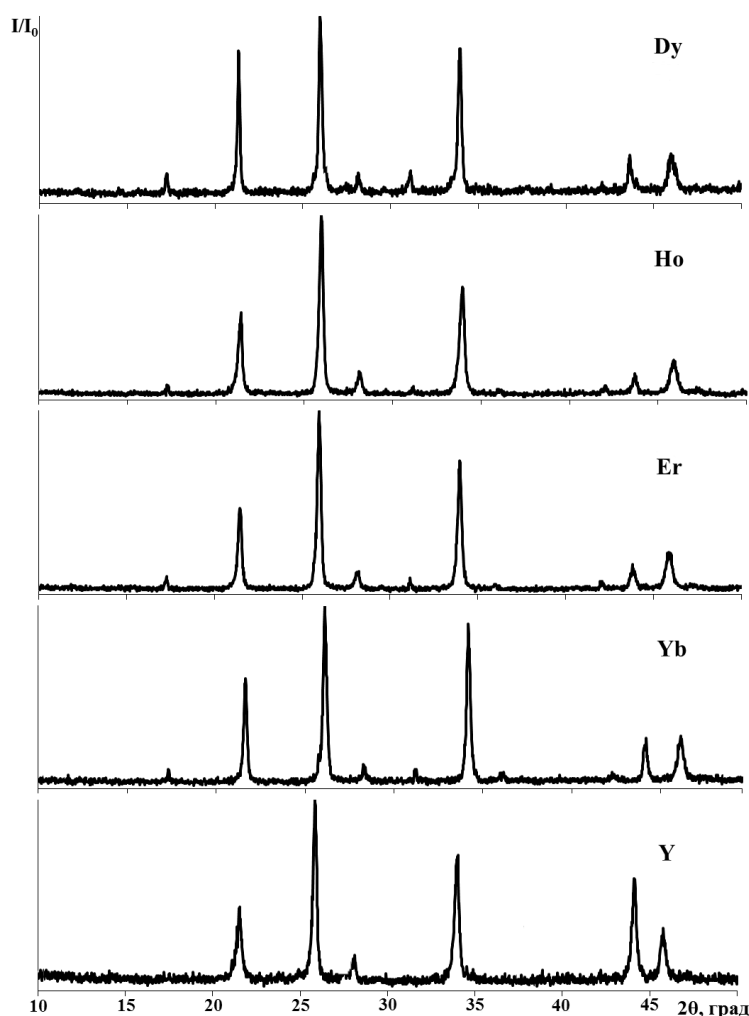


Рис. 3.23. Рентгенограммы уранатов состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb и Y)

в области малых дифракционных углов, характерных для рассмотренных ранее уранатов и большинства уранильных соединений, может являться признаком того, что слоистый тип структуры в диуранатах Dy, Ho, Er, Yb и Y не реализуется.

Исследуемые соединения являются не только формульными и кристаллографическими, но и функциональными аналогами, о чем свидетельствуют результаты ИК-спектроскопических исследований.

Анализ

ИК-

спектроскопических характеристик соединений показал присут-

ствие полос поглощения, соответствующих двум видам колебательных

Таблица 3.21.

Рентгенографические данные уранатов $M^{III}U_2O_{7.5}$

Dy		Ho		Er		Yb		Y	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
5.1434	16	5.1468	4	5.1309	6	5.1194	6	5.1492	8
4.1765	70	4.1672	54	4.1509	46	4.1088	57	4.1568	31
3.4336	100	3.4337	100	3.4309	100	3.4142	100	3.4380	100
3.1721	11	3.1748	13	3.1704	10	3.1539	8	3.1798	26
2.8729	10	2.8707	4	2.8720	9	2.8668	9	2.868	8
2.6412	83	2.6438	74	2.6389	75	2.6239	97	2.6469	54
2.1776	3	2.1515	7	2.1479	3	2.1487	3	2.1536	5
2.0740	22	2.0713	17	2.0649	13	2.0528	21	2.0733	7
1.9827	28	1.9798	25	1.9780	23	1.9694	24	1.9824	21
1.9649	5	1.9641	4	1.9601	4	1.9336	6	1.9290	5

фрагментов. Это колебания уранильной группировки $UO_2^{\delta+}$ и колебания U-O в экваториальной плоскости полиэдра урана.

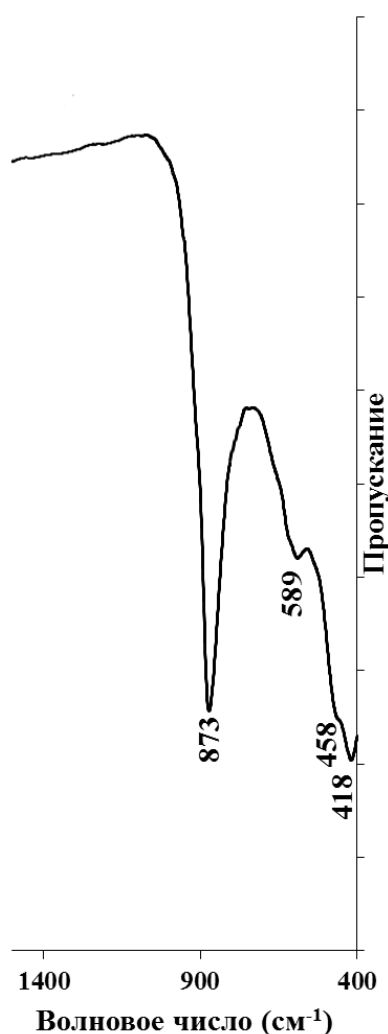


Рис. 3.24. ИК-спектр ураната состава $DyU_2O_{7.5}$

На рисунке 3.24 представлен типичный вид ИК-спектра диураната в интервале волновых чисел от 400 cm^{-1} до 1500 cm^{-1} , поскольку именно в этой области наблюдаются колебания, активные в исследуемом ИК-диапазоне. Отнесение полос в спектрах всех диуранатов РЗЭ приведено в таблице 3.22.

Валентным антисимметричным колебаниям уранильного фрагмента соответствуют полосы при 870-881 cm^{-1} . Понижение волнового числа $\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$ в сравнении с ранее исследованными уранатами является следствием удлинения связи $U \cdots O$. Отсутствие каких-либо явно выраженных перегибов, которые могут быть отнесены к $\nu_s(UO_2^{\delta+})$ свидетельствуют о линейности и равноплечности уранильной группировки в структуре диуранатов.

Колебания U-O в экваториальной плоскости уран-кислородного полиэдра представлены в спектрах полосами поглощения в интервале 400-591 cm^{-1} . Отне-

сение максимумов поглощения в ИК-спектрах диуранатов в этом диапазоне волновых чисел обосновано и не вызывает сомнений, в

Таблица 3.22.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах уранатов состава $M^{III}U_2O_{7.5}$
(M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb, Y)

Соединение	$\nu_{as}(UO_2^{\delta+})$	$\nu(U-O_{эКВ})$
DyU ₂ O _{7.5}	873 с	589 пл, 458 пл, 417 с
HoU ₂ O _{7.5}	871 с	586 пл, 462 пл, 414 с
ErU ₂ O _{7.5}	871 с	587 пл, 460 пл, 413 с
YbU ₂ O _{7.5}	870 с	586 пл, 459 пл, 413 с
YU ₂ O _{7.5}	881 с	591 пл, 463 пл, 421 с

отличие от ранее рассмотренных кристаллогидратов, для которых аналогичные полосы могут быть обусловлены колебаниями γUOH или либрационными колебаниями молекул воды.

Выполненные на следующем этапе высокотемпературные рентгеновские измерения в широком интервале температур 20-1000°C являются подтверждением формирования неслоистого типа структуры диуранатов РЗЭ.

Все исследуемые соединения проявляют высокую термическую устойчивость и сохраняют свою кристаллическую индивидуальность до 700°C (рис.3.25).

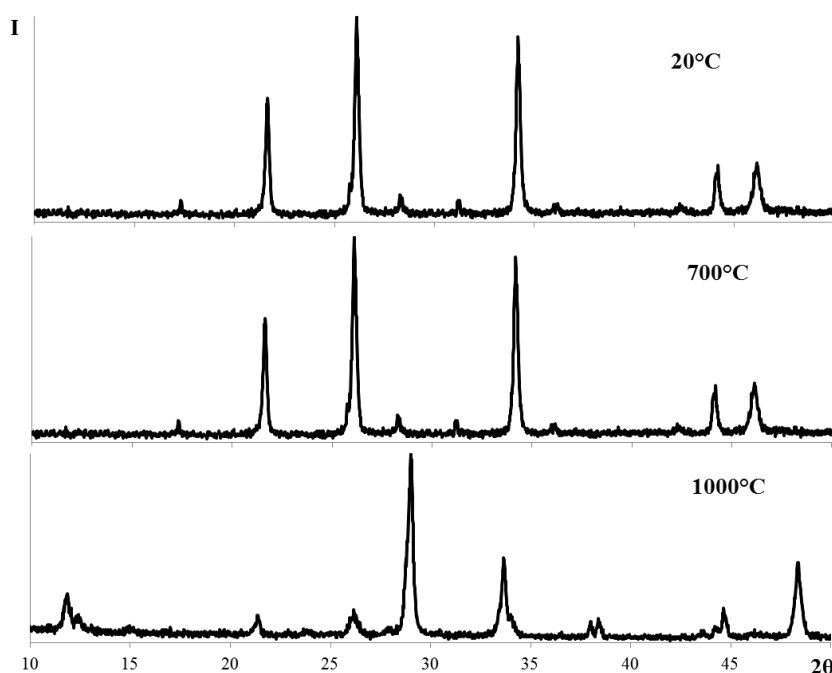


Рис. 3.25. Рентгенограммы продуктов прокаливании ураната состава YbU₂O_{7.5}

При температурах выше 700°C происходит превращение $M^{III}U_2O_{7.5}$ в сложные оксиды состава $M^{III}_2O_3 \cdot 4UO_3$. Эти соединения известны, в литературе имеется информация об их синтезе и строении [101].

Таким образом, синтезированы и исследованы

безводные диуранаты Dy, Ho, Er, Yb и Y. Все производные данного ряда соединений проявляют формульную, рентгенофазовую и функциональную аналогию. Отличительной особенностью диуранатов является отсутствие кристаллизационной воды и неслоистый тип структуры. Об этом свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа и высокотемпературные измерения.

Подведем итог данного раздела, посвященного экспериментальному исследованию химической и структурной совместимости урана (VI) с редкоземельными элементами и установлению основных критериев, определяющих закономерности изменения состава, строения и свойств, образующихся индивидуальных фаз.

Взаимодействие урана (VI) с солями редкоземельных элементов, в отличие от ранее рассмотренных производных d-переходных элементов, приводит к образованию уранатов различного состава. В зависимости от природы лантаноида возможно образование трех семейств формульно, рентгенографически и функционально аналогичных соединений: $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr и Nd), $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd и Dy) и $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er и Yb). Причина такого многообразия может быть обусловлена совокупным воздействием нескольких факторов. Рассмотрим некоторые из них, оказывающие наиболее существенное влияние на состав и строение уранатов РЗЭ. В первую очередь, следует отметить различие размерных параметров в ряду редкоземельных элементов, которые накладывают определенные ограничения на возможность существования структурно-подобных уранатов. Образование изоморфных соединений состава $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ допустимо в узком диапазоне ионных радиусов M (III) от 1.03 Å для La до 0.98 Å для Nd [161]. Уменьшение размерного параметра атома M (III) от 0.98 Å для Nd до 0.96 Å для Sm [161] делает невозможным получение гексагидрата триураната самария аналогичного состава. При этом, химическая совместимость урана с Nd, Sm и последующими за ними РЗЭ включая Dy проявляется в существовании кристаллических фаз уранатов иного строения с общей формулой $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$. Получение гексаураната диспрозия

($r(\text{Dy}^{3+}) = 0.91\text{\AA}$) и, вместе с тем, невозможность образования производного гольмия ($r(\text{Ho}^{3+}) = 0.90\text{\AA}$) [161] позволяют говорить о нижней границе размерных параметров, совпадающей с ионным радиусом диспрозия. Вместе с тем, как показали результаты наших исследований, между ($r(\text{Dy}^{3+}) = 0.91\text{\AA}$) и ($r(\text{Ho}^{3+}) = 0.90\text{\AA}$) расположена также верхняя граница размерных параметров ряда аналогичных уранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$. В состав соединений $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$ в качестве М (III) могут входить РЗЭ элементы от Dy до Y. Установленные интервалы ионных радиусов РЗЭ, в рамках которых наблюдается формирование родственных уранатов, могут быть связаны с изменением их координационных возможностей. В соответствии с правилом Магнуса-Гольдшмидта для РЗЭ от La до Nd характерно координационное число 9 в их кислородных полиэдрах. Координационные возможности РЗЭ от Sm до Dy реализуются за счет образования полиэдров в виде квадратных антипризм с КЧ = 8. Но и другие РЗЭ иттриевой группы характеризуются более низкими координационными числами [5]. При этом, обращает на себя внимание, что неодим и диспрозий являются своего рода реперными, и, как пограничные элементы, могут образовывать кристаллические уранаты различного состава в зависимости от условий синтеза.

Во вторую очередь, необходимо обозначить условия синтеза как немаловажный фактор, определяющий состав и строение образующихся соединений. Выполненные нами исследования показали, что варьирование кислотности реакционной среды приводит к формированию уранатов с различной стехиометрией. Существенное влияние величины pH может быть обусловлено многообразием ионно-молекулярных форм существования U (VI) в зависимости от кислотности раствора. Проведение синтеза в слабокислой среде, где преобладают катионные формы урана UO_2^{2+} [90, 160], позволяет получать уранаты состава $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Уменьшение кислотности реакционной среды до pH 6, где начинается образование олигомерных гидроксокомплексов U (VI) [37], приводит к формированию уранатов $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с большим количеством урана в расчете на формульную единицу соединения и большими гидратными числами. Низкая реакционная способность нейтральной $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0_{(\text{aq})}$ и не-

которых полимерных форм урана, доминирующих в слабощелочных растворах [125], обуславливает образование безводных соединений состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ с меньшим содержанием урана.

Все образующиеся уранаты РЗЭ отличаются друг от друга не только по составу, но и по строению. При этом стоит отметить аналогию в закономерностях структурообразования всех кристаллогидратов уранатов РЗЭ ($M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$, $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$) и d-переходных элементов ($M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$). Она проявляется в формировании слоистого типа кристаллической решетки в структурах всех рассматриваемых соединений, аналогичном межслоевом положении, связывающей роли атомов металлов и функции молекулярной воды, как компенсатора координационной емкости межслоевых атомов. Иное строение имеют безводные диуранаты $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er и Yb). Результаты рентгенографического анализа свидетельствуют об отсутствии слоистого мотива в структуре этих соединений. Их отличительной особенностью также является высокая температурная устойчивость, которая не характерна для слоистых соединений.

3.2. Состояние кристаллогидратов уранатов d-, f-переходных и ряда других элементов в гетерогенных водно-солевых системах

Любое направление использования урансодержащих соединений затрагивает вопросы их состояния в водных средах. Однако химическая устойчивость уранатов до настоящего времени практически не изучена. В этой связи важная часть работы посвящена исследованию гетерогенных водно-солевых систем с участием уранатов d- и f-переходных элементов. Проведенные исследования, позволили установить общие закономерности изменения свойств в ряду рассматриваемых соединений и изучить влияние природы атома М на их химическую устойчивость в водных растворах. Исследование включает в себя два основных аспекта. Во-первых, это анализ твердой фазы в равновесных гетерогенных водно-солевых системах уранатов, установление кислотно-основных интервалов их существования,

изучение процессов гидролиза, идентификация их продуктов. Во-вторых, изучение качественного и количественного состава насыщенных водных растворов, определение растворимости уранатов при различных условиях и установление ионно-молекулярного состава растворов. Обсуждению результатов этих исследований и посвящен следующий раздел диссертации.

3.2.1. Установление равновесия в исследуемых урансодержащих гетерогенных водно-солевых системах

Обязательным условием получения объективных данных об интервалах существования уранатов и о химической устойчивости в целом является установление равновесия между твердой фазой и раствором. В качестве критерия равновесного состояния системы в данной работе было выбрано постоянство значения pH водного раствора над осадком. Это обусловлено тем, что все ионно-молекулярные взаимодействия в исследуемых системах протекают с участием ионов водорода. Поэтому, величина pH отображает состояние системы в целом, а ее постоянство свидетельствует о неизменности состава водного раствора и твердой фазы. Изменение pH водных растворов гетерогенных систем « $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (кр) – водный раствор» во времени для различных концентраций $HClO_4$ и $NaOH$ представлено на рис. 3.26 на примере производного

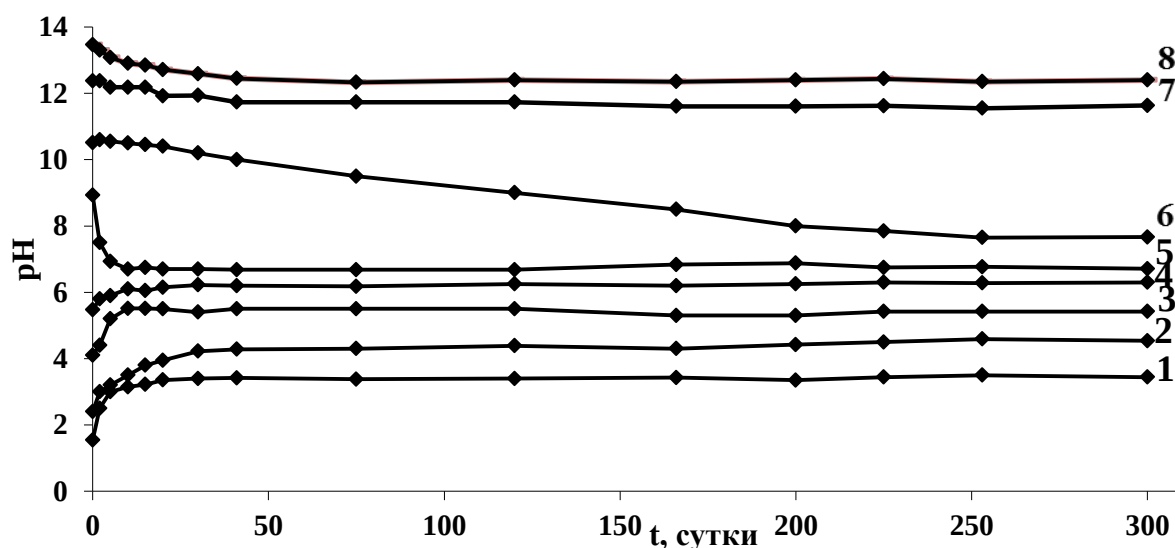


Рис. 3.26. Изменение pH водных растворов в системе « $Ni[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (кр) – водный раствор» во времени для $10^{-2} M HClO_4$ (1), $10^{-3} M HClO_4$ (2), $10^{-4} M HClO_4$ (3), H_2O (4), $10^{-4} M NaOH$ (5), $10^{-3} M NaOH$ (6), $10^{-2} M NaOH$ (7), $10^{-1} M NaOH$ (8)

никеля. Из рис. 3.26 видно, что время установления равновесия в гетерогенной системе «твердая фаза – водный раствор» зависит от начальной кислотности водного раствора, контактирующего с твердой фазой, и изменяется от нескольких суток до нескольких месяцев. Все дальнейшие исследования гетерогенных систем «уранат – водный раствор» проводили по истечении соответствующего времени.

3.2.2. Состояние уранатов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd) в насыщенных водных растворах

3.2.2.1. Кислотно-основные границы существования и конверсия уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd) в водных растворах

Проведенные ранее исследования химической устойчивости оксидно-солевых соединений урана, показали, что равновесные процессы в гетерогенных системах сопровождаются различными химическими превращениями, которые в конечном итоге могут приводить к полному разрушению структуры урановых соединений и образованию вторичных фаз иного состава и строения [93]. В этой связи установление кислотно-основных границ существования уранатов d-переходных элементов является неотъемлемой частью исследования их химической устойчивости.

Уранаты d-переходных элементов химически устойчивы в ограниченном интервале кислотности. Величина данного интервала варьирует в зависимости от вида межслоевого атома М (II). В таблице 3.23 приведены диапазоны pH, при которых кристаллические уранаты d-переходных элементов сохраняют свою структуру и не содержат каких-либо соединений вторичного происхождения.

Подтверждением этому служат результаты рентгенографических исследований равновесных твердых фаз гетерогенных систем « $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (кр) – водный раствор» в рассматриваемых условиях.

На рисунках 3.27-3.28 (б, в) представлен типичный вид дифрактограмм твердых фаз уранатов Co и Ni в интервале pH 3.6-10.4 и 6.8-9.4, соответственно, в

Таблица 3.23.

Интервалы существования уранатов d-переходных элементов состава
 $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ в насыщенных водных растворах

Соединение	Интервал pH		Соединение	Интервал pH	
	граница	ширина		граница	ширина
$Mn[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	3.3 – 12.0	8.7	$Cu[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	3.6 – 9.6	6.0
$Co[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	3.6 – 10.4	6.8	$Zn[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	3.8 – 11.5	7.7
$Ni[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	6.8 – 9.4	2.6	$Cd[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	3.5 – 12.4	8.9

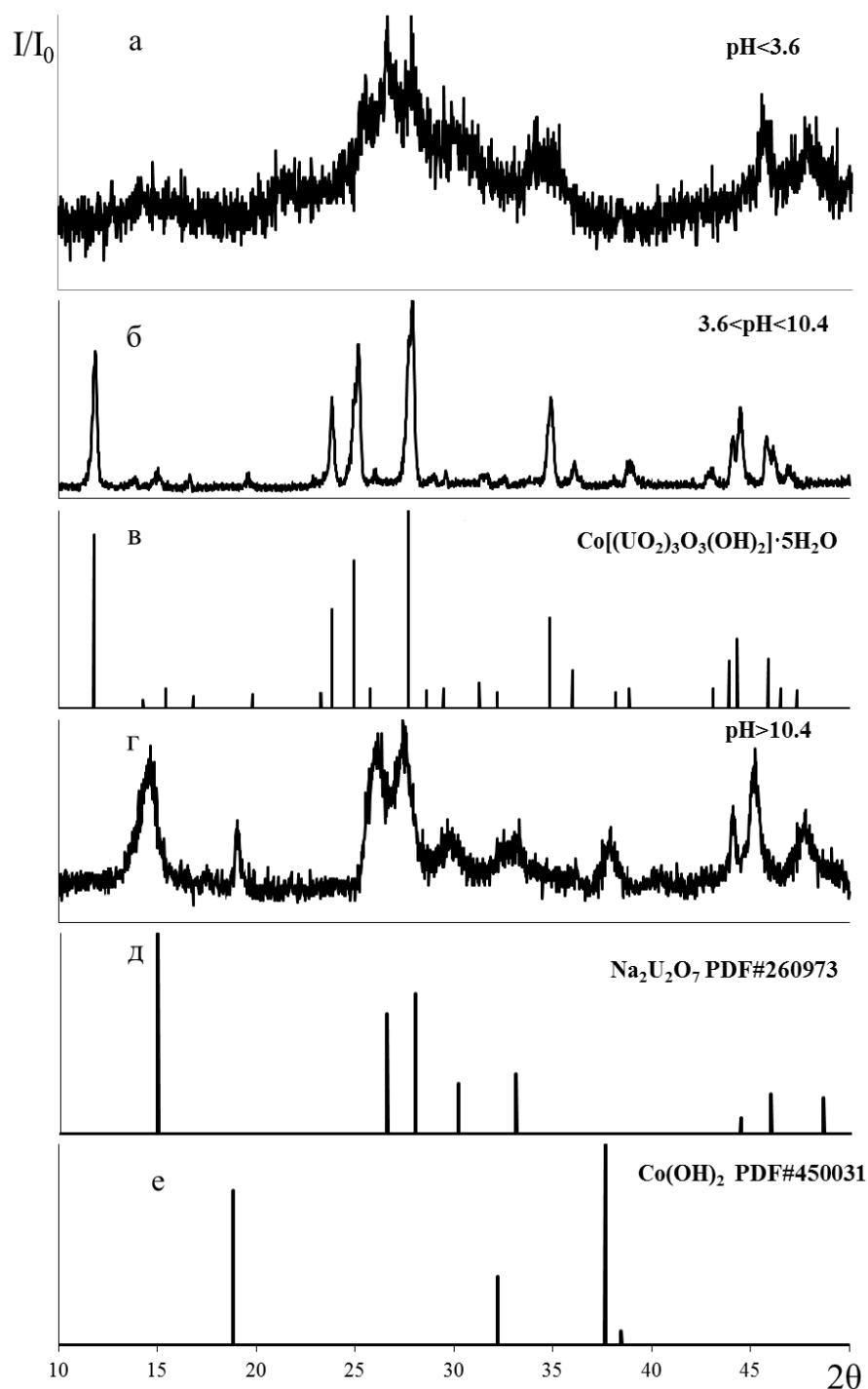


Рис. 3.27. Рентгенограммы донных фаз системы « $Co[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (кр) – водный раствор» при различной кислотности (а, б, г – наши данные; в – штрих-рентгенограмма исходного образца; д, е – литературные данные)

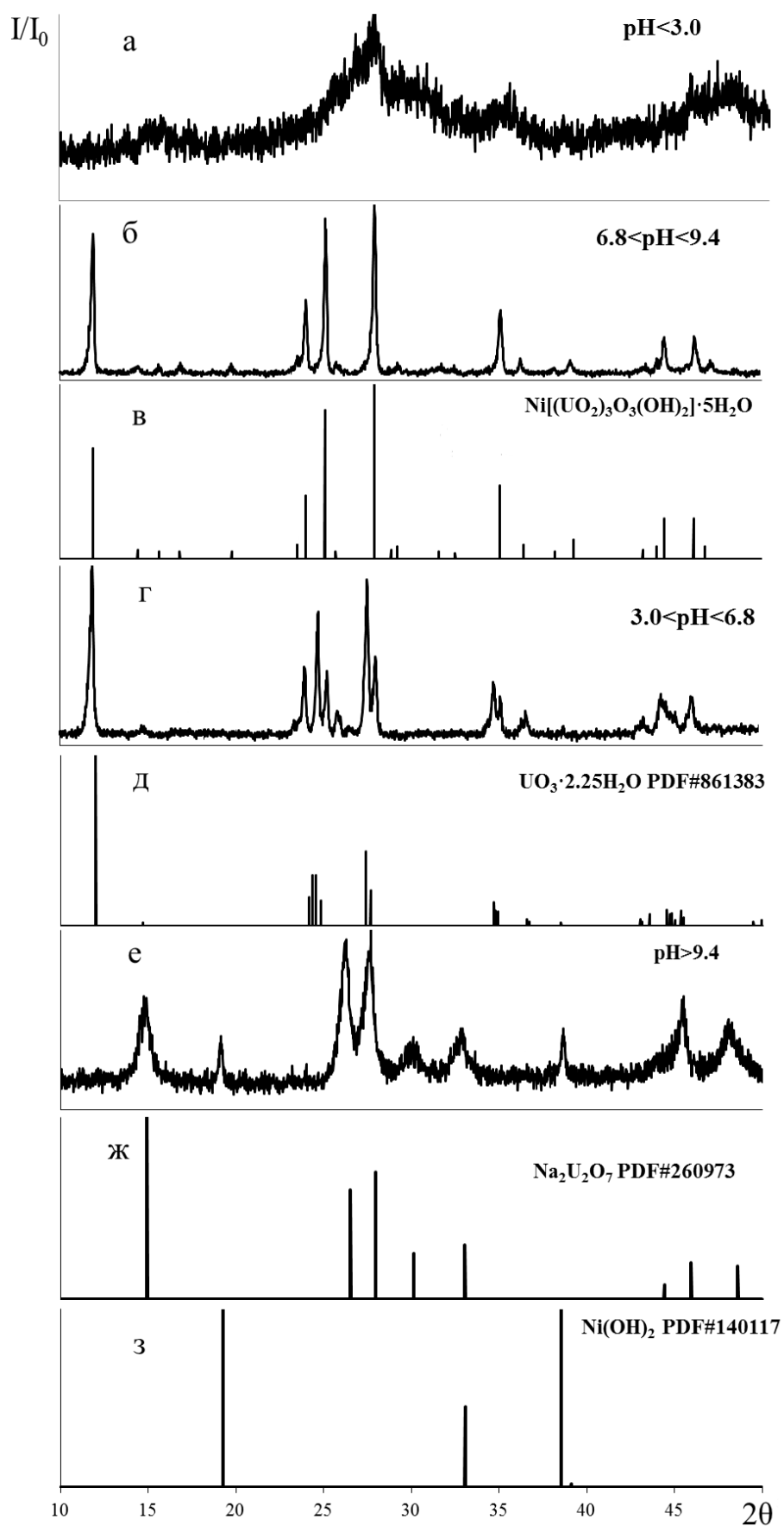


Рис. 3.28. Рентгенограммы донных фаз системы « $\text{Ni}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (кр) – водный раствор» при различной кислотности. (а, б, г, е - наши данные; в – штрих-рентгенограмма исходного образца; д, ж, з – литературные данные)

сравнении со штрих-рентгенограммами исходных образцов.

Расчеты также подтверждают ограниченный интервал существования исследуемых соединений в водных растворах, что хорошо видно из рисунка 3.29 (а), на котором представлены теоретическая зависимость состава равновесной твердой фазы от рН.

За пределами установленных интервалов существования структура уранатов d-переходных элементов разрушается с образованием соединений иного состава и строения, которые проявляют большую устойчивость в соответствующих условиях. В кислой среде при рН от 3.0 до 3.8 в структурах всех уранатов d-переходных элементов происходит нарушение дальнего порядка и наблюдается аморфизация кристаллических фаз (рис. 3.27-3.28(а)).

Обращает на себя внимание, что структура ураната никеля, в отличие от уранатов других d-переходных элементов разрушается уже в слабокислой среде при $\text{pH} < 6.8$. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3.28 (г, д)) в интервале $3 < \text{pH} < 6.8$ в исследуемой системе образуется гидратированный оксид урана в форме скупита. В соответствии с этими данными конверсия ураната Ni в кислой среде может быть отражена следующей реакцией:



Движущей силой процесса конверсии, по всей вероятности, является меньшая растворимость и большая устойчивость скупита по сравнению с уранатом Ni. Это следует из результатов термодинамического моделирования состояния исследуемых уранатов и продуктов их конверсии в водных растворах. Из рисунка 3.30 (а) видно, что растворимость скупита меньше растворимости $\text{Ni}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в интервале рН от 6.8 до 3. Конверсия уранатов других d-переходных элементов в аналогичных условиях не происходит, поскольку их химическая устойчивость выше, чем скупита (рис. 3.30 (б)).

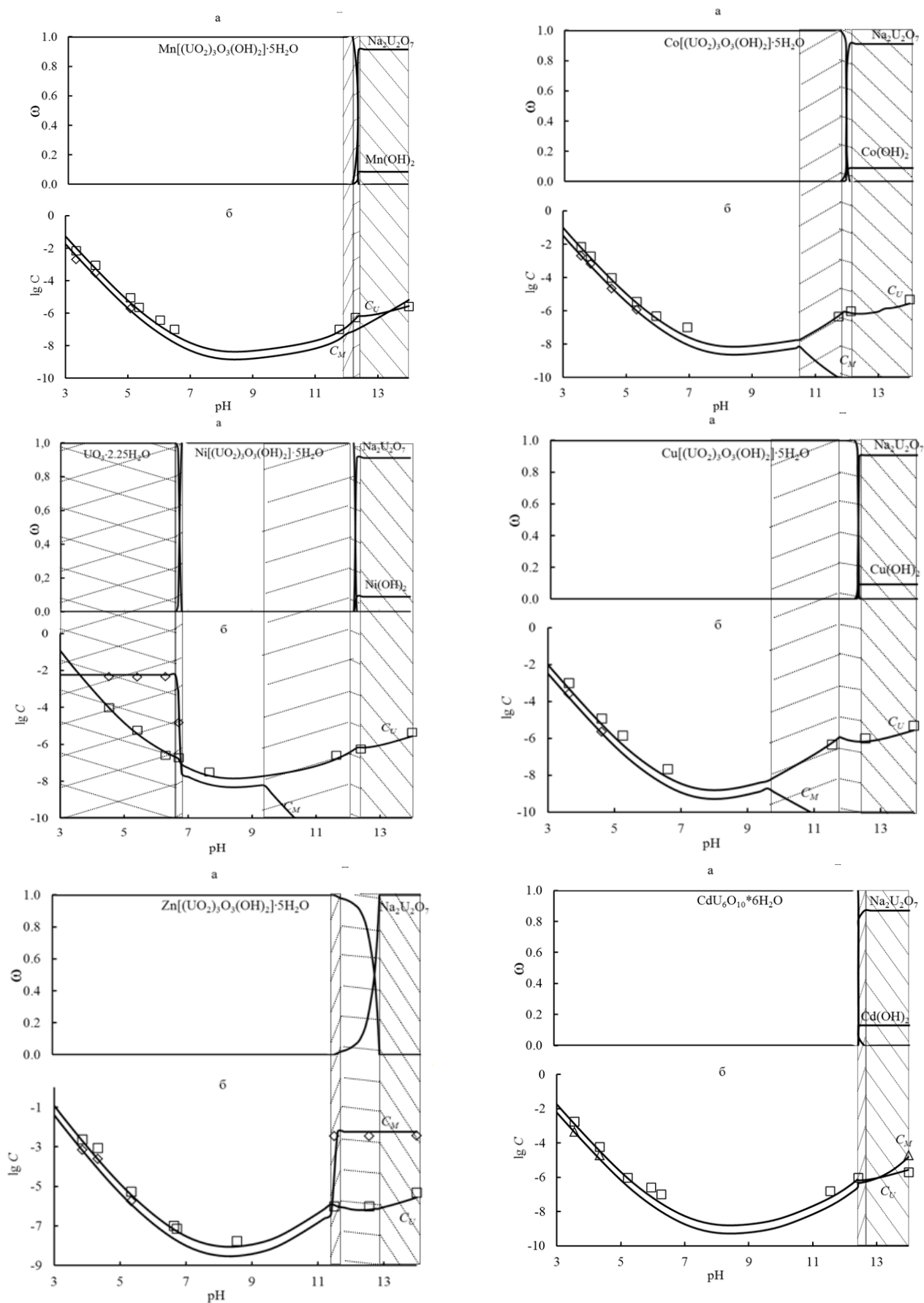


Рис. 3.29. (а) - зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды в системе «M^{II}[(UO₂)₃O₃(OH)₂]·5H₂O (кр) – водный раствор»; (б) – зависимость концентраций U(VI) и M(II) в растворе от кислотности среды в системе «M^{II}[(UO₂)₃O₃(OH)₂]·5H₂O (кр) – водный раствор»: расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные – точки

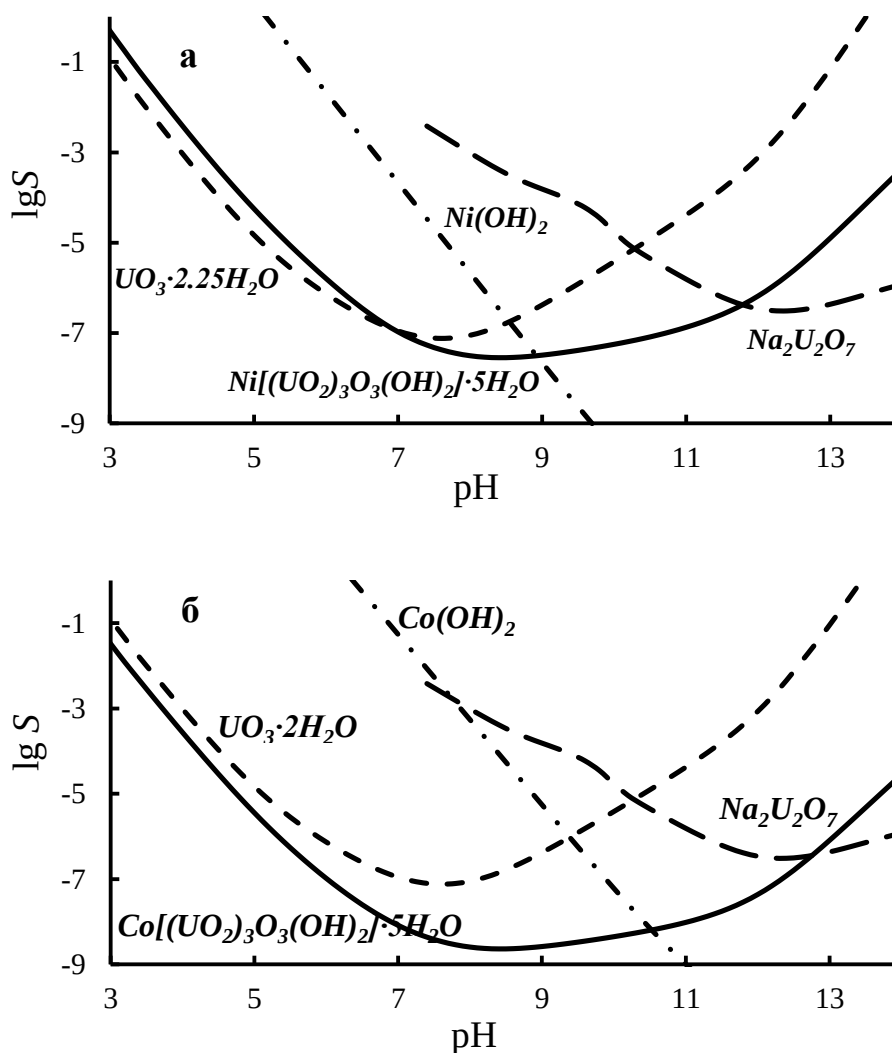
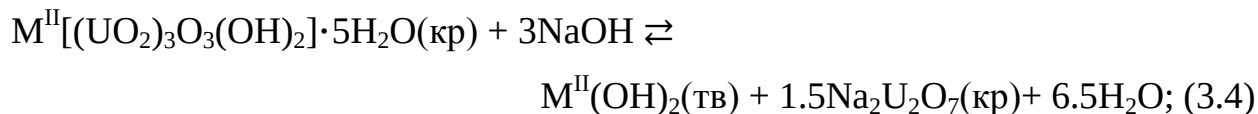


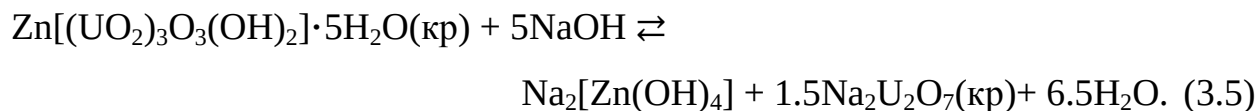
Рис. 3.30. Расчетные кривые растворимости: (а) $\text{Ni}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$; (б) $\text{Co}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (расчет проведен без учета конверсии)

Склонность d-переходных элементов к гидролизу и образованию трудно-растворимых гидроксидов $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ приводит к разрушению структуры исследуемых соединений в щелочной среде. Процесс конверсии начинается уже в слабощелочной области, где растворимость $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ становится ниже растворимости $\text{M}^{\text{II}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.30 (а, б)). Однако массовая доля гидроксида в твердой фазе в рассматриваемых условиях составляет величину менее 1%. Полная конверсия наблюдается только в сильнощелочной среде при $\text{pH} > 9.4$ – 12.4 , где растворимость уранатов d-переходных элементов становится достаточно высокой и в донной фазе присутствуют $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ и $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Исключение составляет соединение цинка, которое в слабощелочной среде более устойчиво, чем соответствующий гидроксид и вследствие этого начинает разрушаться лишь при $C_{\text{NaOH}} \geq 1 \cdot 10^{-1} \text{M}$

с образованием $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в донной фазе. Конверсия исследуемых уранатов в этих условиях протекает по следующим реакциям:



где M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu и Cd.



Подтверждением протекания этих реакций являются результаты рентгенографических исследований донных фаз гетерогенных систем (рис. 3.27 – 3.28 (д-з)). Термодинамическая оценка процесса конверсии исследуемых соединений также свидетельствует о самопроизвольном протекании реакций (3.4) и (3.5) в щелочной среде и разрушении уранатов d-переходных элементов в этих условиях (табл. 3.24).

Таблица 3.24.

Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакций конверсии

$\text{M}^{\text{II}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в диуранат натрия
и соответствующий гидроксид (3.2-3.3)

Соединение	$\lg K$	$-\Delta_r G^0$ (кДж/моль)
$\text{Mn}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10.8	61.7
$\text{Co}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	13.7	77.9
$\text{Ni}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	17.3	98.7
$\text{Cu}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14.7	83.6
$\text{Zn}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	13.9	79.8
$\text{Cd}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10.5	60.2

Таким образом, рассмотренные в данной главе результаты исследований показали, что уранаты d-переходных элементов характеризуются широкими, но ограниченными кислотно-основными интервалами существования. В рамках установленных интервалов $\text{M}^{\text{II}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ сохраняют свой состав и строение. За их пределами уранаты d-переходных элементов подвергаются де-струкции с образованием в донной фазе соединений вторичного происхождения, природа которых зависит от кислотности среды и вида межслоевого атома М (II).

3.2.2.2. Растворимость уранатов $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd) в водных растворах

Результаты исследования водных растворов, равновесных с донными фазами, хорошо согласуются с описанными в предыдущем разделе процессами конверсии. Расчетные концентрационные кривые урана (C_U) и d-переходных элементов (C_M) изображены на рисунке 3.29 (б). На них точками нанесены экспериментально определенные концентрации структурообразующих элементов. В таблице 3.25 приведены численные значения этих концентраций.

Из представленных данных видно, что в интервале кислотности, в котором исследуемые соединения сохраняют свою структуру, U (VI) и M (II) переходят в раствор в стехиометрическом соотношении. Это свидетельствует о том, что в данных условиях взаимодействие уранатов d-переходных элементов с водными растворами ограничивается лишь конгруэнтным растворением соединений.

При образовании в донной фазе соединений вторичного происхождения стехиометрическое соотношение концентраций элементов в растворе нарушается.

В щелочной среде при $pH > 9.4-12.4$, где происходит полное разрушение структуры уранатов, концентрации U (VI) и M (II) определяются величинами растворимости, образующихся в результате конверсии, труднорастворимых диураната $Na_2U_2O_7$ и гидроксида $M^{II}(OH)_2$, соответственно. В случае соединений цинка d-переходный элемент полностью выщелачивается в раствор, его концентрация достигает максимума и далее остается неизменной. Все изложенные закономерности подтверждаются экспериментальными данными, рассчитанными на их основе кривыми растворимости и диаграммами состояния (рис. 3.29, табл. 3.25).

В целом, растворимость уранатов d-переходных элементов в кислотно-основном интервале их существования в зависимости от кислотности среды изменяется на несколько порядков. Она минимальна в нейтральной и слабощелочной среде. По расчетным данным в этих условиях величина растворимости находится на уровне 10^{-9} моль/л. Концентрации структурообразующих элементов в данных условиях не могут быть экспериментально определены ни одним из доступных

Таблица 3.25.

Концентрации U (VI) и M (II) в насыщенных водных растворах соединений $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (25°C)

Растворитель	Исходная твердая фаза Характеристика равновесной системы	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$1 \cdot 10^{-2}$ M $HClO_4$	pH	3.34	3.58	3.44	3.64	3.85	3.55
	C_U , моль/л	$(6.72 \pm 0.19) \cdot 10^{-3}$	$(6.73 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$	$(4.15 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	$(9.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$(2.32 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$	$(1.70 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
	C_M , моль/л	$(1.97 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(1.97 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(4.43 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$	$(2.50 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(6.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(4.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$ M $HClO_4$	pH	3.96	3.88	4.54	4.62	4.32	4.34
	C_U , моль/л	$(8.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(1.91 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(9.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(1.20 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	$(8.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$(5.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$
	C_M , моль/л	$(2.87 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$	$(6.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(4.55 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$	$(2.30 \pm 0.18) \cdot 10^{-6}$	$(2.40 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(1.93 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$ M $HClO_4$	pH	5.09	4.54	5.42	5.25	5.34	5.22
	C_U , моль/л	$(8.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(9.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(5.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(1.40 \pm 0.13) \cdot 10^{-6}$	$(5.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$(9.50 \pm 1.04) \cdot 10^{-7}$
	C_M , моль/л	$(1.90 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$	$(2.17 \pm 0.16) \cdot 10^{-5}$	$(4.33 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
H_2O	pH	5.36	5.34	6.30	6.61	6.63	5.95
	C_U , моль/л	$(2.21 \pm 0.17) \cdot 10^{-6}$	$(3.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(2.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$	$(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$	$(1.02 \pm 0.12) \cdot 10^{-7}$	$(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$
	C_M , моль/л	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$(1.17 \pm 0.11) \cdot 10^{-6}$	$(4.47 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-4}$ M $NaOH$	pH	6.03	5.96	6.71	6.75	6.73	6.27
	C_U , моль/л	$(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(4.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(1.90 \pm 0.19) \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$(7.2 \pm 1.3) \cdot 10^{-8}$	$(1.00 \pm 0.12) \cdot 10^{-7}$
	C_M , моль/л	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$(1.50 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-3}$ M $NaOH$	pH	6.50	6.94	7.67	7.58	8.54	6.99
	C_U , моль/л	$(1.03 \pm 0.11) \cdot 10^{-7}$	$(1.01 \pm 0.12) \cdot 10^{-7}$	$(3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$(1.71 \pm 0.19) \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-2}$ M $NaOH$	pH	11.77	11.75	11.63	11.55	11.50	11.55
	C_U , моль/л	$(1.01 \pm 0.11) \cdot 10^{-7}$	$(4.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$	$(4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(9.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$	$(1.50 \pm 0.15) \cdot 10^{-7}$
	C_M , моль/л	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$(3.47 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-1}$ M $NaOH$	pH	12.29	12.13	12.40	12.54	12.56	12.43
	C_U , моль/л	$(5.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$	$(9.7 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$	$(5.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$	$(9.7 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$	$(9.74 \pm 1.07) \cdot 10^{-7}$	$(9.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$
	C_M , моль/л	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$(3.50 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
1 M $NaOH$	pH	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*
	C_U , моль/л	$(2.51 \pm 0.21) \cdot 10^{-6}$	$(4.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(4.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(4.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(4.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(1.90 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$
	C_M , моль/л	$(5.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$(3.54 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$(1.95 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$

нам методов анализа. В кислой и щелочной среде растворимость исследуемых соединений увеличивается на несколько порядков до 10^{-4} - 10^{-3} моль/л.

Таким образом, поведение уранатов d-переходных элементов в водных растворах подчиняется общим закономерностям, что хорошо согласуется с их структурной аналогией. В зависимости от кислотности среды растворимость уранатов d-переходных элементов изменяется на 3-5 порядков.

3.2.2.3. Расчет констант равновесия гетерогенных реакций растворения и термодинамических функций Гиббса образования $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd)

Полученные экспериментальные данные о растворимости уранатов d-переходных элементов в интервале pH, в котором соединения сохраняют свою индивидуальность, были использованы для расчета значений констант равновесия гетерогенных реакций растворения по уравнению 2.7 (табл. 3.26).

Таблица 3.26.

Константы равновесия гетерогенных реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования уранатов d-переходных элементов

Соединение	$-\lg K_s$	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль
$Ni[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	16.5 ± 0.8	5358 ± 26
$Cu[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	21.3 ± 0.8	5176 ± 35
$Zn[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	17.5 ± 0.7	5161 ± 31
$Co[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	17.8 ± 0.9	5077 ± 41
$Mn[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	18.6 ± 0.9	5268 ± 29
$Cd[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$	20.4 ± 0.9	5215 ± 33

Наблюдаемая тенденция уменьшения значений K_s в ряду производных Ni – Zn – Co – Mn – Cd с увеличением радиуса межслоевого атома (рис.3.31), по всей вероятности, может быть обусловлена уменьшением энергии гидратации ионов M^{2+} в указанном ряду. Исключение производного меди из представленной зависимости может быть связано со структурными особенностями $Cu[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$, обусловленными эффектом Яна-Теллера.

Вычисленные значения констант равновесия гетерогенных реакций растворения были использованы для расчета стандартных функций Гиббса образования уранатов d-переходных элементов, которые представлены в таблице 3.26.

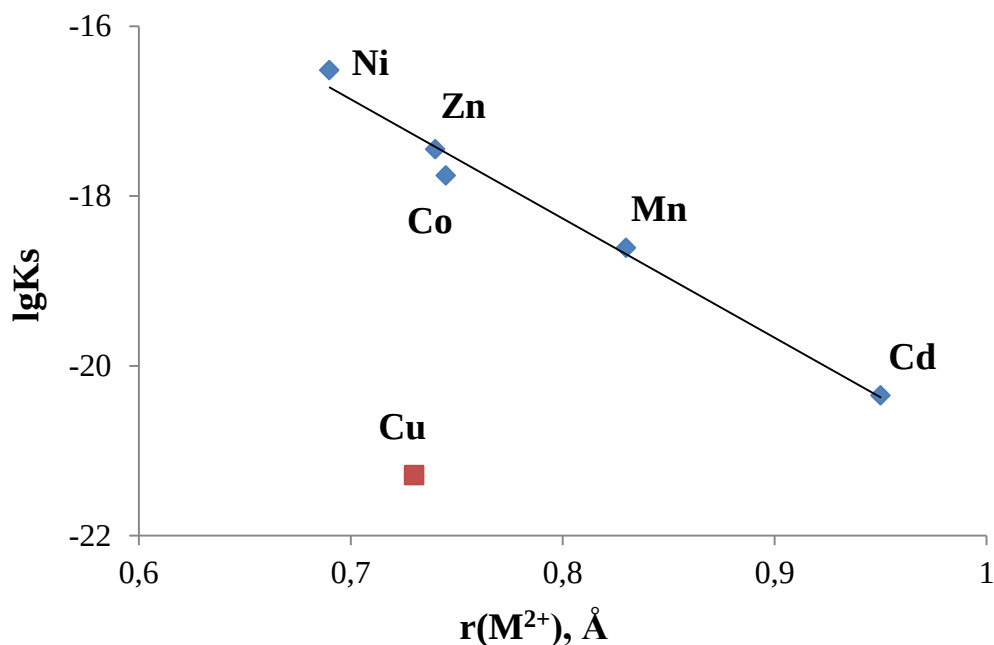


Рис. 3.31. Зависимость $\lg K_s$ от ионного радиуса межслоевого атома для уранатов d-переходных элементов

3.2.2.4. Ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов уранатов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot 6H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Cd)

Рассмотренные в предыдущих разделах процессы конверсии, приводящие к деструкции уранатов d-переходных элементов и образованию соединений вторичного происхождения, а так же изменение растворимости рассматриваемых соединений являются следствием воздействия на гетерогенную систему целого ряда факторов. Одними из основных факторов, определяющих химизм процесса растворения уранатов d-переходных элементов, являются сложные ионно-молекулярные взаимодействия различных форм U (VI) и M (II). В этой связи, с помощью предложенного нами физико-химического описания гетерогенных водно-солевых систем уранатов d-переходных элементов было установлено состояние U (VI) и M (II) в водных растворах. Изменение ионно-молекулярного состава

насыщенных водных растворов уранатов всех d-переходных элементов в зависимости от pH в целом имеет аналогичный вид. В качестве примера на рисунке 3.32 представлены диаграммы состояния U (VI) и Mn (II) в насыщенных водных растворах $\text{Mn}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

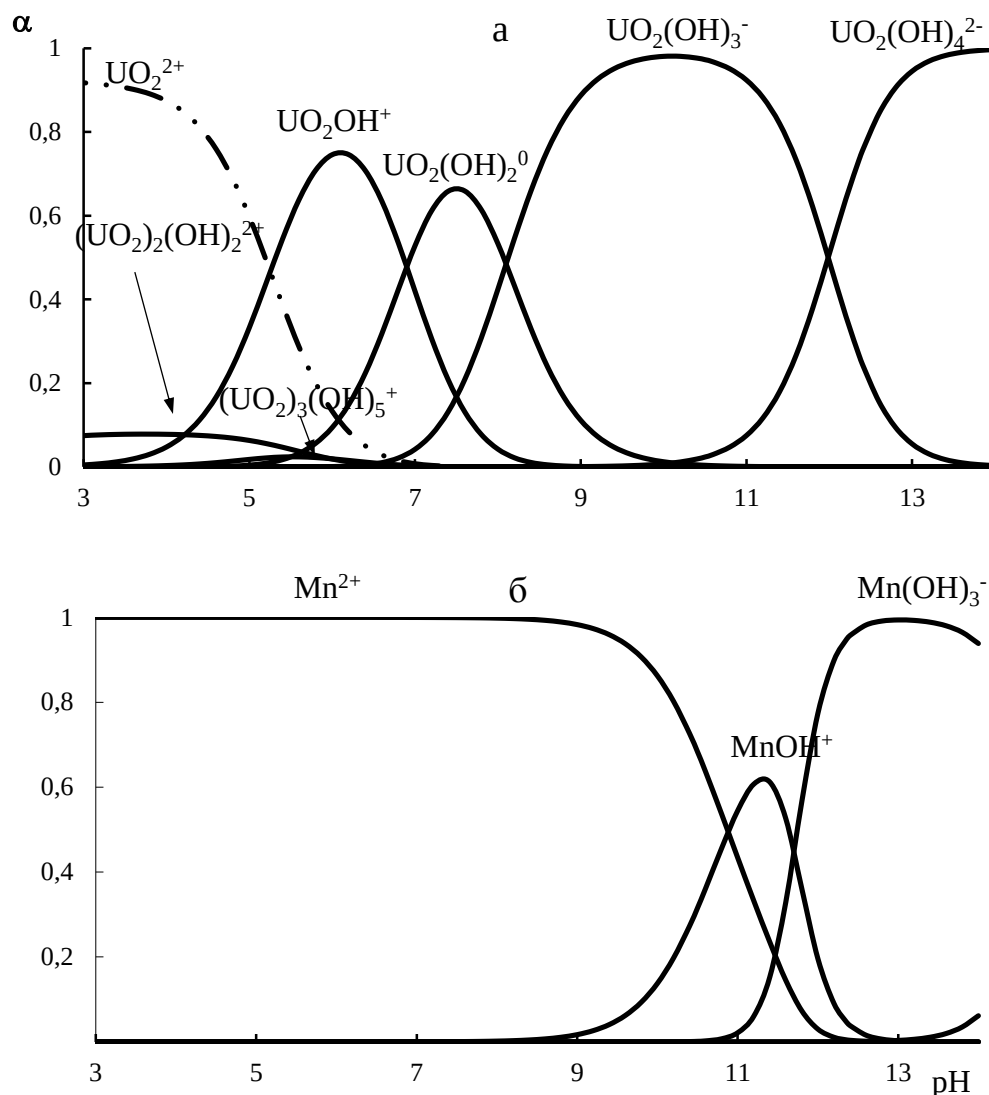


Рис. 3.32. Диаграммы состояния U (VI) и Mn (II) в насыщенных водных растворах $\text{Mn}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

В кислой среде в растворе преобладают катионные формы урана UO_2^{2+} и металла M^{2+} с максимально возможным зарядом, что наряду с присутствием H^+ обеспечивает высокую растворимость исследуемых соединений в данных условиях. Уменьшение кислотности раствора приводит к гидролизу уранил-ионов и образованию полимерных катионных и анионных устойчивых гидроксокомплексов уранила, при этом степень конденсации уранил-ионов зависит от pH среды и от концентрации урана (VI) в растворе. При pH 7-8 превалируют наименее заряжен-

ные формы U (VI), что хорошо согласуется с минимальной растворимостью уранатов d-переходных элементов в нейтральной среде.

В сильнощелочной среде в насыщенных водных растворах доминирующими формами становятся продукты гидролиза уранил-иона состава $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, d-переходный элемент при этом находится в виде ионов с максимальным числом групп OH^- , приходящихся на один M^{2+} . И это находит отражение в образовании в твердой фазе гидроксидов соответствующих металлов.

Таким образом, ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов в исследуемых системах хорошо согласуется с процессами конверсии и растворимости кристаллических уранатов d-переходных соединений.

Результаты исследования химической устойчивости уранатов d-переходных элементов показывают, что качественный и количественный состав насыщенных водных растворов определяется в первую очередь кислотностью среды. Величина pH влияет как на границы устойчивости, глубину протекания процессов конверсии и природу вторичных донных фаз, так и на растворимость рассматриваемых соединений, концентрацию и ионно-молекулярные формы существования урана и d-переходного элемента в водных растворах. Природа межслоевого атома в меньшей степени влияет на химическую устойчивость уранатов d-переходных элементов, что хорошо согласуется с аналогичным строением исследуемых соединений.

3.2.3. Состояние уранатов свинца состава $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в насыщенных водных растворах

Следуя логике, изложенной в разделе, посвященном рассмотрению результатов исследования состава и строения уранатов, далее рассмотрим состояние производных свинца в насыщенных водных растворах.

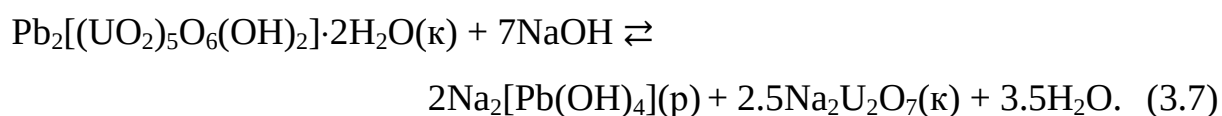
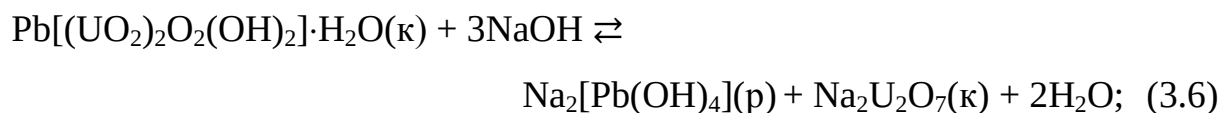
3.2.3.1 Кисотно-основные границы существования и конверсия уранатов

$Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ в водных растворах

Как уже было отмечено ранее, первым и важным этапом исследования химической устойчивости соединений является определение кислотно-основных интервалов их существования, идентификация продуктов конверсии, установление основных факторов и причин, определяющих природу вторичных донных фаз и глубину протекания деструкции исходных уранатов. С этой целью были экспериментально изучены равновесные твердые фазы гетерогенных водно-солевых систем с участием $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$.

В целом, уранаты свинца, также как и производные d- переходных элементов, характеризуются широкими кислотно-основными интервалами устойчивости. При этом, границы существования уранатов $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ близки и соединения сохраняют свою структуру при взаимодействии с водными растворами в диапазоне pH от 2 до 13.2. В этом интервале кислотности дифрактограммы равновесных донных фаз полностью совпадают с рентгенографическими характеристиками исходных соединений (рис. 3.33 (в-е)). Из рисунка 3.33 (а, б) видно, что также как уранаты d-переходных элементов, исследуемые в данном разделе уранаты свинца в сильноокислой среде аморфизируются (рис. 3.33 (а, б)). В сильнощелочной среде уранаты свинца конвертируют в соединение, которое по результатам рентгенофазового анализа было идентифицировано нами как диуранат натрия состава $Na_2U_2O_7$ (рис. 3.33. (ж-к)).

В соответствии с вышеизложенным, процессы конверсии уранатов свинца в сильнощелочной среде могут быть представлены в виде следующих реакций:



Наиболее вероятные причины деструкции уранатов были рассмотрены нами ранее на примере производных d-переходных элементов. Процессы конверсии

уранатов свинца, по всей вероятности, имеют ту же природу, что и ранее рассмотренных соединений. Подобная аналогия в поведении уранатов вполне ожидаема и обусловлена общей урановой основой и слоистым строением.

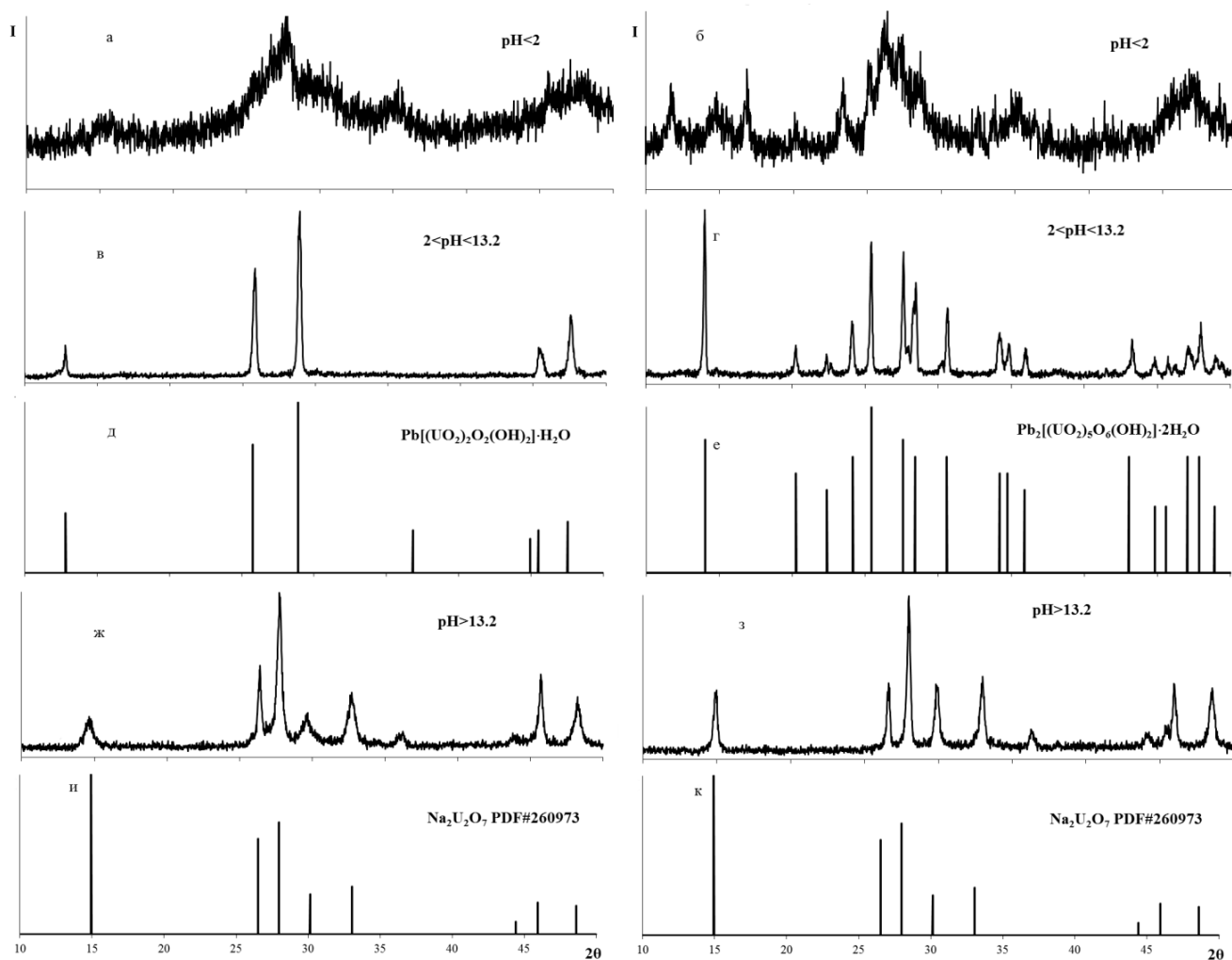


Рис. 3.33. Рентгенограммы донных фаз систем « $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (кр) – водный раствор» (а, в, ж), « $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кр) – водный раствор» (б, г, з) при различной кислотности; д, е, и, к – штрих-рентгенограммы, построенные по литературным данным

Таким образом, представленные в данном разделе результаты исследования показали, что уранаты свинца проявляют высокую химическую устойчивость и сохраняют свою индивидуальность в широких интервалах кислотности. За пределами установленных интервалов структура исследуемых соединений разрушается.

3.2.3.2. Растворимость уранатов $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ в водных растворах

Значения равновесных концентрации урана и свинца в насыщенных водных растворах $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ (кр) и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ (кр) представлены в таблице 3.27.

Таблица 3.27.

Концентрации U (VI) и Pb (II) в насыщенных водных растворах соединений $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ (25°C)

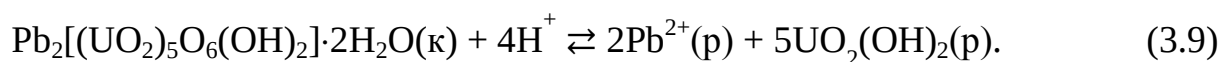
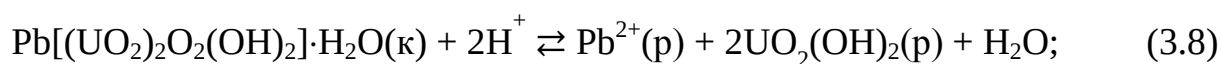
Растворитель	Исходная твердая фаза Характеристика равновесной системы	$Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$	$Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$
$1 \cdot 10^{-1}$ М $HClO_4$	pH	2.15	2.30
	C_U , моль/л	$(1.20 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$	$(5.18 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$
	C_{Pb} , моль/л	$(6.01 \pm 0.17) \cdot 10^{-3}$	$(2.07 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-2}$ М $HClO_4$	pH	3.34	2.82
	C_U , моль/л	$(4.08 \pm 0.21) \cdot 10^{-5}$	$(3.83 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}$
	C_{Pb} , моль/л	$(1.99 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$	$(1.47 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$ М $HClO_4$	pH	4.52	3.42
	C_U , моль/л	$(2.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$(3.87 \pm 0.19) \cdot 10^{-5}$
	C_{Pb} , моль/л	$< 9 \cdot 10^{-7}$	$(1.43 \pm 0.09) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$ М $HClO_4$	pH	5.16	5.12
	C_U , моль/л	$(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-8}$	$(1.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-1}$ М NaOH	pH	12.79	12.86
	C_U , моль/л	$(9.9 \pm 1.8) \cdot 10^{-8}$	$(3.10 \pm 0.77) \cdot 10^{-7}$
1 М NaOH	pH	14.00*	14.00*
	C_U , моль/л	$(2.31 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	$(2.45 \pm 0.16) \cdot 10^{-6}$
	C_{Pb} , моль/л	$(4.08 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$(2.59 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$

* - рассчитано по концентрации NaOH

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о существенности влияния кислотности среды на растворимость уранатов свинца. При этом минимальная растворимость наблюдается в слабощелочной среде при pH 8-8.2 и по расчетным данным составляет $3.8 \cdot 10^{-11}$ моль/л для $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $1.5 \cdot 10^{-11}$ моль/л для $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$. Концентрации U (VI) (C_U) и Pb (II) (C_{Pb}) в равновесном растворе в сильнощелочной среде увеличивается до 10^{-6} моль/л, в сильнокислой среде до 10^{-2} моль/л.

В интервале кислотности, в котором уранаты свинца $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сохраняют свою структуру, наблюдается их конгруэнтное растворение. Об этом свидетельствует переход урана и свинца в водную фазу в соотношении, соответствующем стехиометрии соединений. В сильнощелочной среде, где наблюдается конверсия исследуемых уранатов свинца, стехиометрическое соотношение нарушается.

Данные о растворимости уранатов свинца, в интервале pH, в котором соединения сохраняют свою структуру, были использованы нами для расчета значений произведений растворимости K_s соответствующих труднорастворимых соединений по реакциям:



Вычисленные значения констант равновесия гетерогенных реакций растворения использованы для расчета стандартных функций Гиббса образования уранатов свинца. Все полученные данные представлены в таблице 3.28.

Таблица 3.28.

Константы равновесия гетерогенных реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования уранатов свинца состава $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соединение	$-\lg K_s$	$-\Delta_f G^0$ (кДж/моль)
$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	17.9 ± 0.7	3217 ± 13
$\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.4 ± 0.5	7229 ± 30

Таким образом, проведенные исследования показали, что, несмотря на различие в составе синтезированных уранатов свинца и ранее рассмотренных соединений d-переходных элементов, их состояние в водных растворах описывается общими закономерностями. Это проявляется в широких кислотно-основных интервалах существования, идентичных продуктах конверсии, аналогичном влиянии кислотности водного раствора на растворимость. Наблюдаемая аналогия, по всей

вероятности, обусловлена их идентичной урановой основой, которая в первую очередь и определяет устойчивость структуры исследуемых соединений.

3.2.4. Состояние уранатов $M^{III}U_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} - La, Ce, Pr и Nd) в насыщенных водных растворах

Ранее в разделе 3.1 было показано, что РЗЭ в зависимости от природы атомов образуют три ряда уранатов различного состава и строения. Рассмотрим, как различие в составе и строении исследуемых соединений отражается на их свойствах, и начнем с триуранатов La, Ce, Pr и Nd.

Устойчивость труднорастворимых соединений урана (VI) в наибольшей степени зависит от кислотности среды. Она ограничивается определенными кислотно-основными границами существования, за пределами которых соединения подвергаются конверсии и переходят в более стабильные при данных условиях фазы. Интервал существования уранатов определяется совокупным воздействием множества факторов и для каждого ряда соединений имеет свои определенные границы. В этой связи на первом этапе исследования состояния триуранатов $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_6] \cdot 5H_2O$ в водных растворах были изучены кислотно-основные границы их существования, в рамках которых соединения

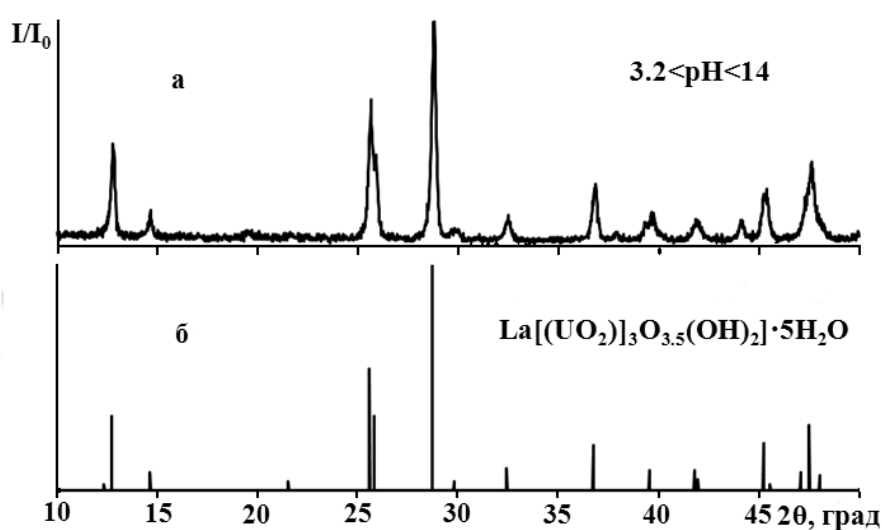


Рис. 3.34. Рентгенограммы донных фаз системы « $La[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (кр) – водный раствор» (а – наши данные, б – рентгенограмма исходного образца)

сохраняют свою структуру. Для этого с помощью рентгенофазового анализа были исследованы равновесные донные фазы гетерогенных водно-солевых систем триуранатов при различных pH (рис. 3.34). Результаты этих исследований показали, что соединения

$M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_6] \cdot 5H_2O$ сохраняют свою индивидуальность во всем исследуемом интервале кислотности при рН от 3 до 14.

В диапазоне рН, в котором уранаты La, Ce, Pr и Nd сохраняют свою структуру, U (VI) и M (III) присутствуют в водном растворе в стехиометрическом соотношении (табл. 3.29). Конгруэнтное растворение уранатов хорошо согласуется с их устойчивостью и отсутствием вторичных донных фаз в этих условиях.

Таблица 3.29.

Концентрации U (VI) и M (III) в насыщенных водных растворах соединений $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (25°C)

Растворитель	Исходная твердая фаза Характеристика равновесной системы	La	Ce	Pr	Nd
$1 \cdot 10^{-1}$ M $HClO_4$	рН	3.21	3.15	3.20	3.12
	C_U , моль/л	$(1.59 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$	$(9.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(3.51 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$	$(8.80 \pm 0.26) \cdot 10^{-2}$
	C_M , моль/л	$(5.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(3.00 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	$(1.17 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(2.93 \pm 0.12) \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-2}$ M $HClO_4$	рН	3.55	3.78	4.03	3.98
	C_U , моль/л	$(3.36 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$(7.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(7.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$
	C_M , моль/л	$(1.08 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(2.54 \pm 0.16) \cdot 10^{-4}$	$(1.08 \pm 0.17) \cdot 10^{-4}$	$(2.6 \pm 0.21) \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$ M $HClO_4$	рН	3.78	4.62	4.88	4.67
	C_U , моль/л	$(5.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$(1.25 \pm 0.11) \cdot 10^{-6}$	$(3.53 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$	$(1.24 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$
	C_M , моль/л	$(1.97 \pm 0.22) \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$(7.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$ M $HClO_4$	рН	4.21	5.01	5.35	5.55
	C_U , моль/л	$(6.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$	$(1.25 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	$(4.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-7}$	$(3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$
	C_M , моль/л	$(2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
H_2O	рН	4.74	5.71	6.01	6.26
	C_U , моль/л	$(3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(7.4 \pm 1.4) \cdot 10^{-8}$	$(4.93 \pm 1.08) \cdot 10^{-8}$	$(3.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-4}$ M $NaOH$	рН	6.17	7.14	7.25	7.67
	C_U , моль/л	$(2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-1}$ M $NaOH$	рН	12.61	12.91	12.67	12.83
	C_U , моль/л	$(1.20 \pm 0.22) \cdot 10^{-8}$	$(1.21 \pm 0.24) \cdot 10^{-8}$	$(1.32 \pm 1.08) \cdot 10^{-8}$	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$
1·M $NaOH$	рН	14.00*	14.00*	14.00*	14.00*
	C_U , моль/л	$(5.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-7}$	$(5.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$	$(6.7 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-7}$

Растворимость $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ ($S = 3 \cdot C_U = C_M$), также как и исследованных ранее производных d-переходных элементов, в зависимости от кислотности среды варьирует в широком диапазоне величин, включающем 7-8 порядков. По результатам экспериментальных исследований и теоретических расчетов, она изменяется по параболической зависимости и достигает минимальных значений при рН 8-10. В этих условиях концентрации струтрообразующих эле-

ментов в растворе находятся на уровне 10^{-11} – 10^{-10} моль/л. При увеличении кислотности или щелочности среды растворимость исследуемых уранатов существенно возрастает (рис. 3.35, табл. 3.29).

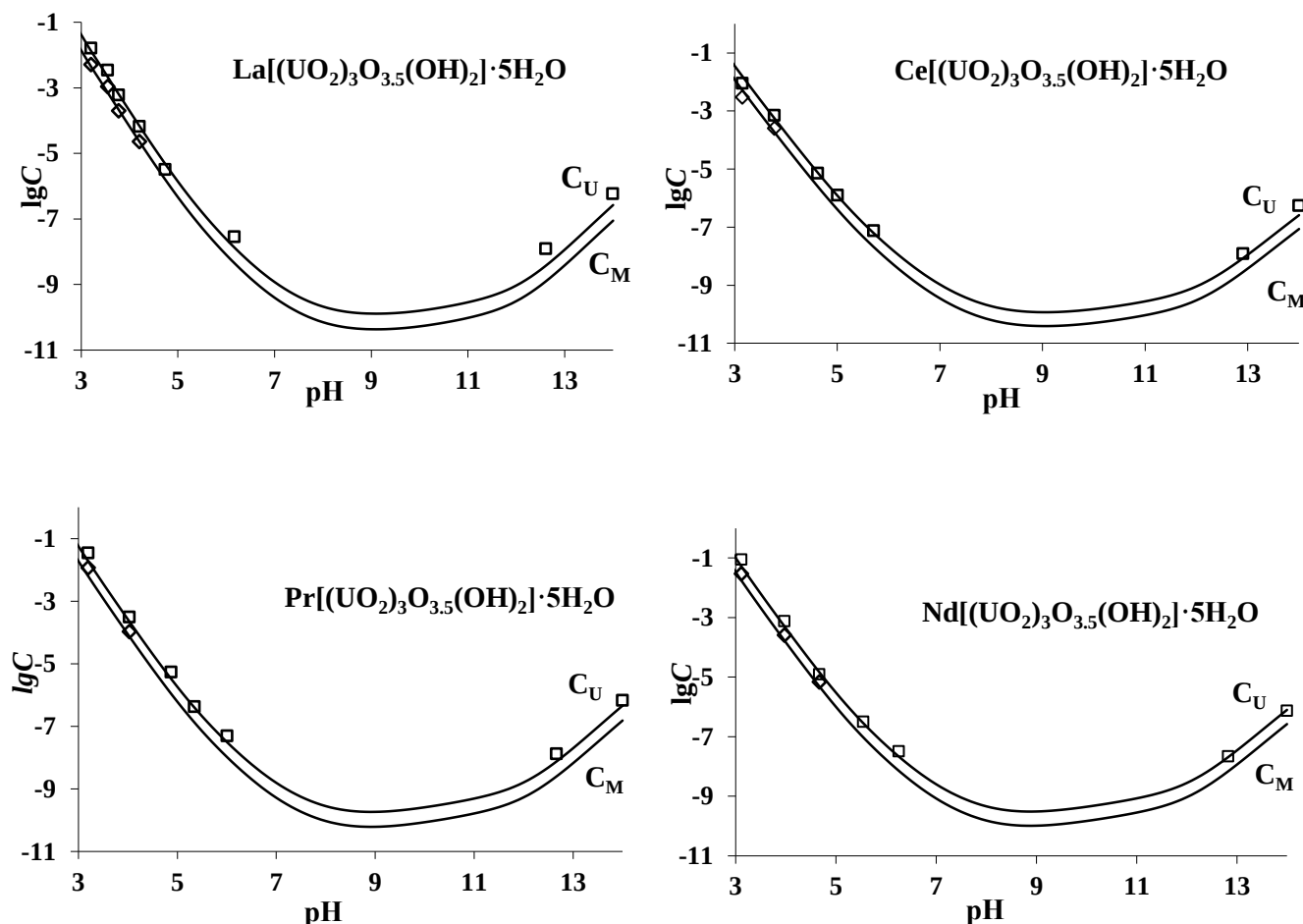


Рис. 3.35. Зависимость концентраций U (VI) и M(III) в растворе от кислотности среды в системе « $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (кр) – водный раствор»: расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные – точки

При одинаковом значении pH растворимость соединений в рамках исследуемого ряда $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd) изменяется в гораздо меньшей степени, чем в зависимости от кислотности среды. Так, при pH 9, при котором наблюдается минимальная растворимость исследуемых соединений, для разных производных она варьирует в интервале $1.0 \cdot 10^{-10}$ – $6.1 \cdot 10^{-11}$ моль/л (табл. 3.30).

Из этих значений можно сделать вывод о несущественности влияния природы M (III) на устойчивость $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$, что обусловлено струк-

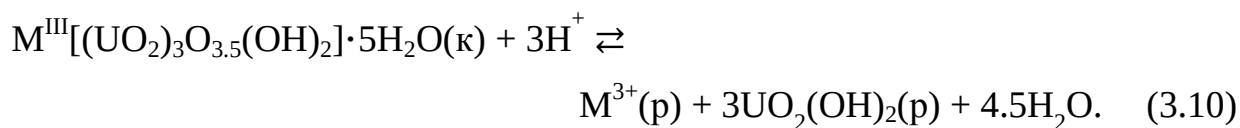
турным подобием всех исследуемых триуранатов и близкими физико-химическими свойствами La, Ce, Pr и Nd.

Таблица 3.30.

Растворимость соединений состава $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$
в водных растворах при pH 9

Соединение	Растворимость, моль/л	Соединение	Растворимость, моль/л
$La[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$	$4.3 \cdot 10^{-11}$	$Pr[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$	$6.1 \cdot 10^{-11}$
$Ce[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$	$3.9 \cdot 10^{-11}$	$Nd[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$	$1.0 \cdot 10^{-10}$

Экспериментально полученные значения концентраций структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах использованы для расчета произведений растворимости триуранатов РЗЭ. Вычисления проведены в соответствии с принципами, изложенными в главе 2. Расчетные значения констант для реакции (3.10) представлены в таблице 3.31.



Полученные значения произведений растворимости для всех исследуемых в данной главе соединений совпадают в пределах погрешности.

Это хорошо согласуется с выдвинутым ранее предположением об отсутствии существенного влияния природы межслоевого атома на химическую устойчивость триуранатов РЗЭ. Стандартные функции Гиббса образования соединений $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$, рассчитанные с помощью вычисленных значений K_s , также представлены в таблице 3.31.

Таким образом, в ходе работы впервые проведено комплексное исследование гетерогенных водно-солевых систем с участием уранатов с общей формулой $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd). Наибольшее влияние на химическую устойчивость соединений $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$, как и в случае уранатов $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$, оказывает кислотность среды. Значение pH определяет величину растворимости исследуемых соединений, качественный и количественный состав равновесной водной фазы. Результаты количественного анализа

насыщенных водных растворов были использованы для расчета констант гетерогенных реакций растворения и функций Гиббса образования триуранатов La, Ce, Pr и Nd. Для всех исследуемых в данном разделе соединений эти константы рассчитаны впервые.

Таблица 3.31.

Константы равновесия гетерогенных реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования уранатов состава $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$

Соединение	$-\lg K_s$	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль
$La[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$	16.1 ± 0.7	5914 ± 31
$Ce[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$	16.2 ± 0.8	5907 ± 29
$Pr[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$	15.5 ± 0.7	5906 ± 34
$Nd[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$	16.3 ± 0.7	5894 ± 33

3.2.5. Состояние уранатов P3Э состава $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (M^{III} - Nd, Sm, Eu, Gd и Dy) в насыщенных водных растворах

В целом исследование состояния уранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy в водных растворах проводили по тем же направлениям, что и ранее рассмотренных соединений, то есть изучали кислотно-основные интервалы существования, идентифицировали продукты конверсии, определяли растворимость и ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов. Обсуждению результатов этих исследований посвящен данный раздел диссертации.

3.2.5.1. Кислотно-основные границы существования и конверсия уранатов $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (M^{III} - Nd, Sm, Eu, Gd и Dy) в водных растворах

Структурное подобие уранатов состава $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) находит отражение в аналогичном характере влияния различных факторов на состояние исследуемых соединений в насыщенных водных растворах. Изучаемые в данном разделе уранаты Nd, Sm, Eu, Gd и Dy характеризуются высокой химической устойчивостью и сохраняют свою кристаллическую

индивидуальность при контакте с водными растворами во всем исследуемом интервале кислотности при pH от 3 до 14. Этот вывод можно сделать на основании результатов рентгенографических исследований. Дифрактограммы равновесных твердых фаз в этих условиях не содержат пиков посторонних веществ, что свидетельствует о содержании в донной фазе более 97% $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (рис. 3.36, табл. 3.32).

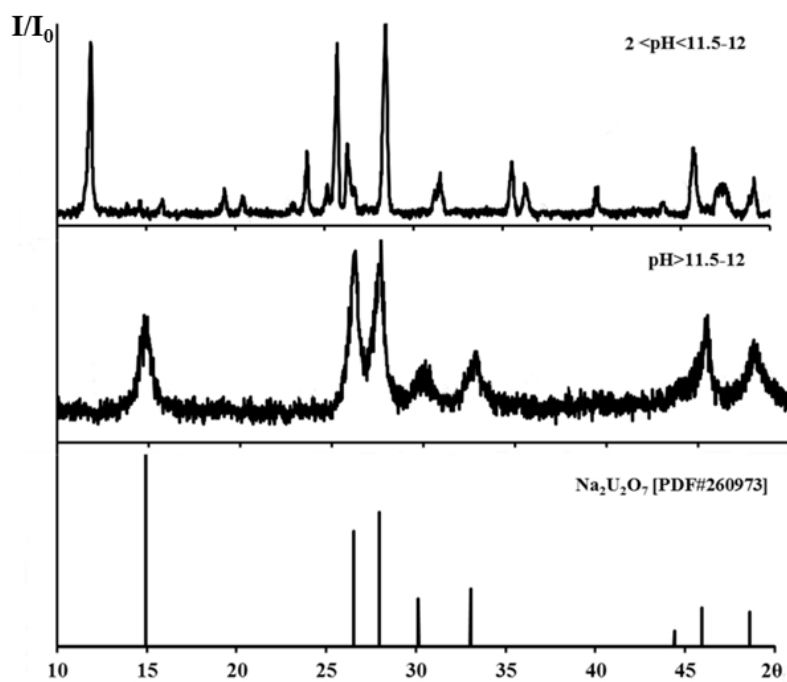


Рис. 3.36. Рентгенограммы равновесных донных фаз системы « $Eu[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (кр) – водный раствор»

Экспериментально установленные интервалы существования уранатов $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ хорошо согласуются и с расчетными данными. Это наглядно демонстрирует рисунок 3.37, на котором представлен типичный вид диаграммы состояния твердой фазы гетерогенной водно-солевой системы

« $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (кр)-водный раствор» на при-

мере соединения Eu.

Таблица 3.32.

Интервалы существования уранатов f-переходных элементов состава $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ в насыщенных водных растворах

Соединение	Интервал pH	
	граница	ширина
$Nd[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	2.2 – 12.2	10.0
$Sm[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	2.5 – 12.2	9.7
$Eu[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	2.7 – 12.0	9.3
$Gd[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	2.2 – 12.2	10.0
$Dy[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	2.7 – 12.1	9.4

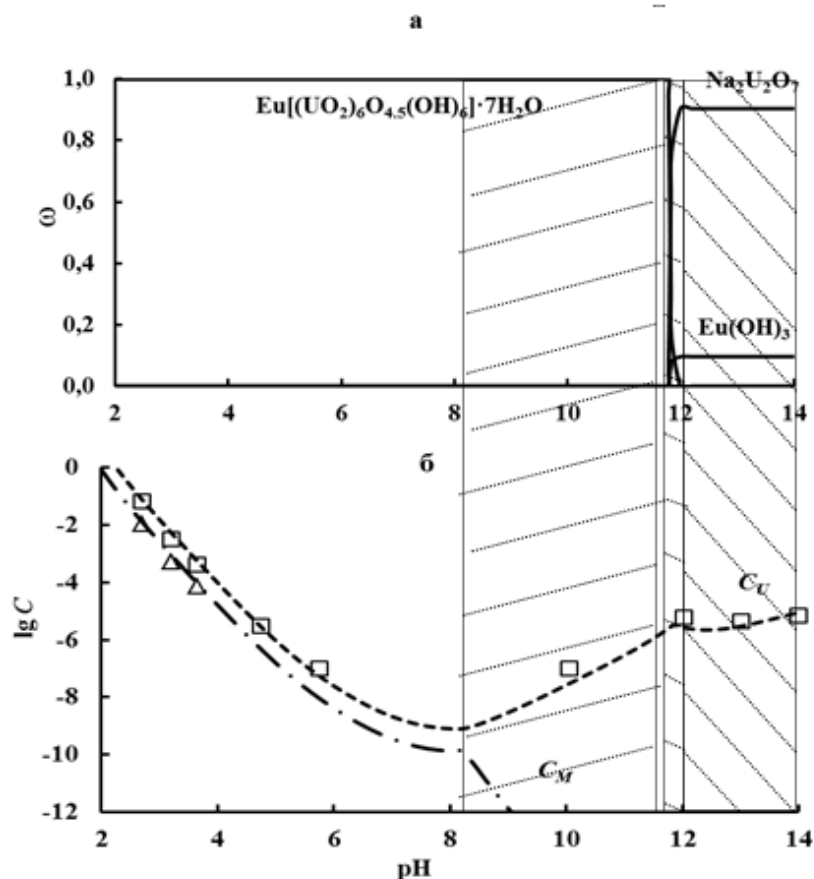


Рис. 3.37. (а) - зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды в системе « $\text{Eu}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (кр) – водный раствор»; (б) – зависимость концентраций U (VI) и M (III) в растворе от кислотности среды в системе « $\text{Eu}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (кр) – водный раствор»: расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные – точки

За пределами рассматриваемого интервала кислотности структура гексауратов разрушается. В кислой среде при pH менее $2.2 \div 2.7$ кристаллические фазы всех исследуемых соединений, аналогично производным d-элементов, аморфизируются.

В сильнощелочной среде структура $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ полностью разрушается и они конвертируют в более устойчивые и менее растворимые в соответствующих условиях фазы вторичного происхождения, среди которых, наряду с кристаллическим диуранатом натрия, присутствует труднорастворимый гидроксид $\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ (рис. 3.38).

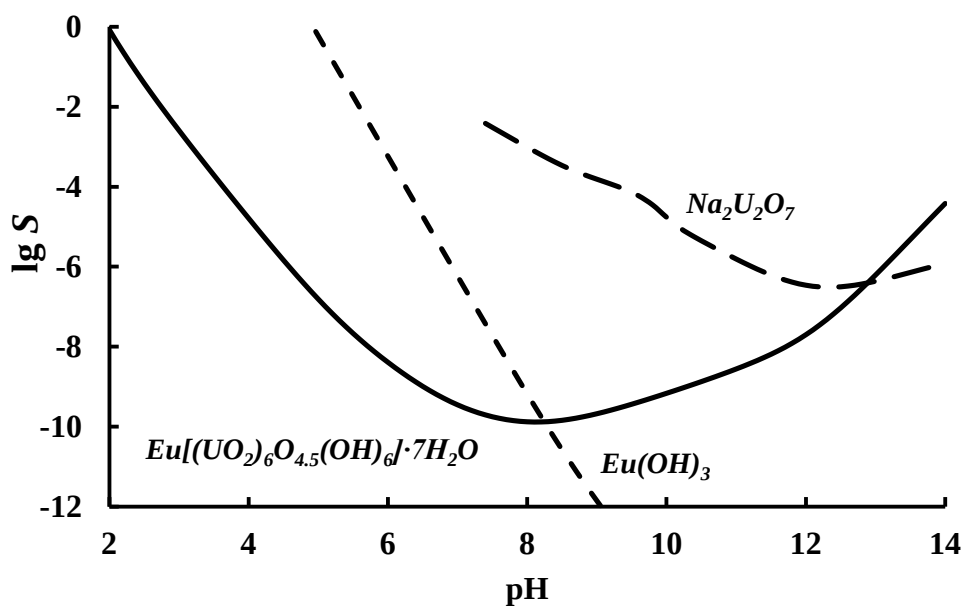
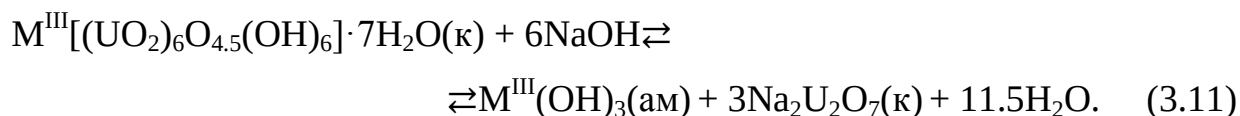


Рис. 3.38. Расчетные кривые растворимости $\text{Eu}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{OH})_3$ и $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (расчет проведен без учета конверсии)

В соответствии с этими данными разрушение структуры гексауранатов состава $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в щелочной среде может быть отображено следующей реакцией:



Появление этих фаз установлено нами методом рентгенофазового анализа (рис. 3.36). Возможность протекания реакции в исследуемых гетерогенных системах подтверждают и термодинамические расчеты. Из таблицы 3.33 видно, что функции Гиббса реакций (3.11) имеют достаточно большое отрицательное значение, что обуславливает их самопроизвольное протекание в соответствующих условиях.

Таким образом, в рамках исследования гетерогенных водно-солевых систем гексауранатов $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) были определены кислотно-основные границы их существования, установлены возможные причины и проведена термодинамическая оценка процессов конверсии, идентифицированы соединения, образующиеся в качестве вторичных донных фаз.

Константы равновесия и стандартные функции Гиббса реакций конверсии $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ в диуранат натрия и соответствующий гидроксид (3.5)

Соединение	lgKs	$-\Delta_f G$, кДж/моль
$Nd[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	22.51	128.49
$Sm[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	28.71	163.89
$Eu[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	31.53	179.97
$Gd[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	33.02	188.48
$Dy[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	28.15	160.65

3.2.5.2. Растворимость соединений $M^{III}U_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$ (M^{III} - Nd, Sm, Eu, Gd и Dy) в водных растворах

Концентрации U (VI) (C_U) и элемента M (III) (C_M) в насыщенных водных растворах гексауранатов РЗЭ в широком интервале кислотности приведены в таблице 3.34. Расчетные зависимости концентраций U (VI) и M (III) в растворе от кислотности среды в системе « $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (кр) – водный раствор» изображены на рисунке 3.37(б) на примере ураната Eu.

Из всех представленных результатов видно, что уран и РЗЭ переходят в водный раствор в стехиометрическом соотношении в широком интервале pH от $2.2 \div 2.7$ до $9.3 \div 10.0$. Это свидетельствует о конгруэнтном растворении гексауранатов и согласуется с их устойчивостью в установленных интервалах кислотности. В щелочной среде, где происходит конверсия исследуемых гексауранатов в диуранат натрия и соответствующий гидроксид, концентрации структурообразующих элементов определяются растворимостью вновь образовавшихся вторичных донных фаз.

Кислотность оказывает существенное влияние не только на соотношение C_U и C_M , но и на их абсолютные значения. В зависимости от pH концентрации U (VI) и M (III) в равновесных водных фазах изменяются на несколько порядков (табл. 3.34, рис. 3.37 (б)). При этом, минимум растворимости наблюдается в нейтральной среде, что хорошо согласуется с ионно-молекулярным составом

Таблица 3.34.

Концентрации U (VI) и M (III) в насыщенных водных растворах соединений $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (25°C)

Растворитель	Исходная твердая фаза	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy
	Характеристика равновесной системы					
$1 \cdot 10^{-1} HClO_4$	pH	2.15	2.45	2.70	2.24	2.65
	C_U , моль/л	$(11.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-1}$	$(2.16 \pm 0.04) \cdot 10^{-1}$	$(0.66 \pm 0.02) \cdot 10^{-1}$	$(19.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	$(17.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$
	C_M , моль/л	$(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	$(0.39 \pm 0.01) \cdot 10^{-1}$	$(0.12 \pm 0.01) \cdot 10^{-1}$	$(3.41 \pm 0.11) \cdot 10^{-1}$	$(2.74 \pm 0.08) \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-2} HClO_4$	pH	3.14	3.10	3.20	3.07	3.42
	C_U , моль/л	$(4.25 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$	$(6.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(3.31 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	$(19.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	$(7.87 \pm 0.23) \cdot 10^{-3}$
	C_M , моль/л	$(0.74 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(1.05 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(0.54 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$	$(3.24 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$	$(1.27 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-3} HClO_4$	pH	3.77	3.61	3.65	3.69	4.00
	C_U , моль/л	$(1.44 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$	$(7.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(4.27 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}$	$(6.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(7.28 \pm 0.22) \cdot 10^{-4}$
	C_M , моль/л	$(2.38 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	$(11.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(7.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(11.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(12.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4} HClO_4$	pH	4.53	4.24	4.75	4.30	5.55
	C_U , моль/л	$(9.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$(43 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(3.05 \pm 0.21) \cdot 10^{-6}$	$(57 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$(0.25 \pm 0.04) \cdot 10^{-6}$
H_2O	pH	4.97	4.89	5.75	4.51	5.69
	C_U , моль/л	$(6.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(11.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$	$(1.01 \pm 0.09) \cdot 10^{-7}$	$(55 \pm 4) \cdot 10^{-7}$	$(6.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-3} NaOH$	pH	10.20	10.25	10.05	11.22	10.35
	C_U , моль/л	$(1.02 \pm 0.11) \cdot 10^{-7}$	$(1.01 \pm 0.09) \cdot 10^{-7}$	$(1.02 \pm 0.09) \cdot 10^{-7}$	$(8.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-7}$	$(1.32 \pm 0.14) \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-2} NaOH$	pH	12.20	12.15	12.03	12.07	12.17
	C_U , моль/л	$(0.51 \pm 0.05) \cdot 10^{-6}$	$(2.33 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	$(5.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(2.77 \pm 0.18) \cdot 10^{-6}$	$(2.33 \pm 0.17) \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-1} NaOH$	pH*	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
	C_U , моль/л	$(5.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(2.54 \pm 0.17) \cdot 10^{-6}$	$(4.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(3.64 \pm 0.24) \cdot 10^{-6}$	$(2.97 \pm 0.18) \cdot 10^{-6}$
1 NaOH	pH*	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00
	C_U , моль/л	$(9.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(7.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	$(6.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(9.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(9.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$

* - рассчитано по концентрации NaOH

насыщенных водных растворов. При pH 7–8 в водных растворах присутствуют ионно-молекулярные формы U (VI) с минимальным зарядом (рис. 3.39), что и определяет минимальную растворимость соединений в этих условиях.

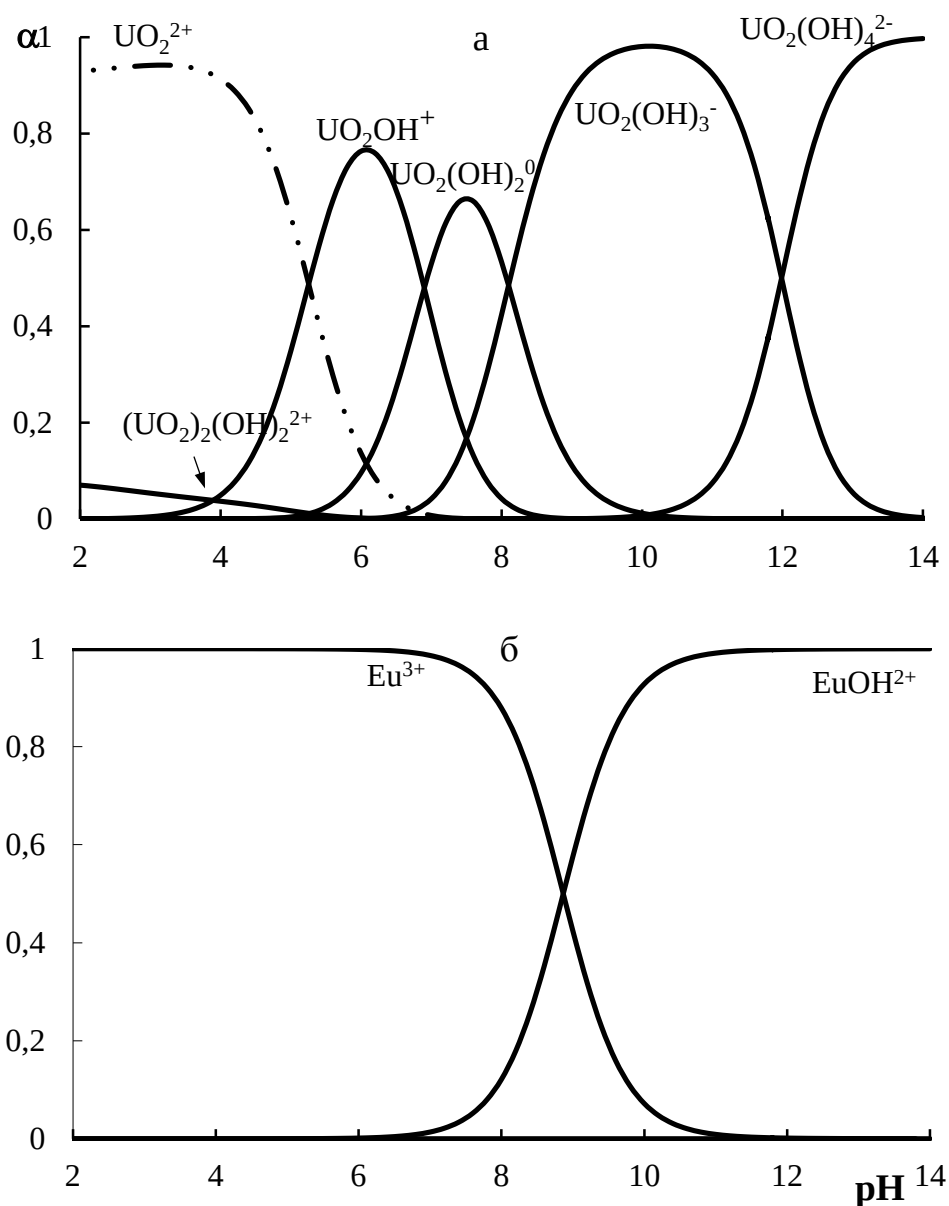
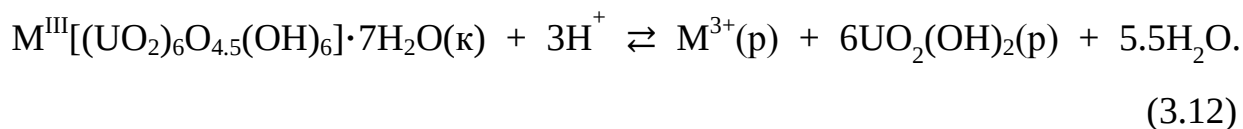


Рис. 3.39. Диаграммы состояния U (VI) и Eu (III) в насыщенных водных растворах $\text{Eu}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Константы гетерогенных реакций растворения гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy, рассчитанные с использованием экспериментальных данных о концентрациях структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах (табл. 3.34), представлены в таблице 3.35. Вычисления проводили в соответствии с реакцией:



Полученные расчетные константы K_s всех соединений $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) варьируют в узком интервале величин. Подобная закономерность хорошо согласуется с подобием в строении всех $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$, близостью размерных параметров и физико-химических свойств Nd, Sm, Eu, Gd и Dy. При этом наблюдается тенденция уменьшения K_s с увеличением радиуса M (III), хотя эта тенденция и выражена в весьма незначительной степени.

Таблица 3.35.

Константы равновесия гетерогенных реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования уранатов состава $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$

Соединение	$-\lg K_s$	$-\Delta_f G^0$ (кДж/моль)
Nd $[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	43.4 ± 1.9	10367 ± 54
Sm $[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	42.5 ± 1.6	10354 ± 61
Eu $[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	42.2 ± 2.1	10268 ± 53
Gd $[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	41.1 ± 2.3	10343 ± 51
Dy $[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$	37.1 ± 2.2	10322 ± 58

Полученные в расчетах значения констант K_s использованы для оценки стандартных функций Гиббса образования уранатов $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) (табл. 3.35).

Таким образом, в ходе диссертационного исследования определены растворимости гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd и Dy, установлено влияние различных свойств системы и протекающих в ней равновесных процессов на качественный и количественный состав насыщенных водных растворов. Рассчитаны константы гетерогенных реакций растворения и функций Гиббса образования $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$. Все значения термодинамических функций соединений $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ получены впервые и могут быть занесены в соответствующие литературные источники.

3.2.6. Состояние уранатов РЗЭ состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb и Y) в насыщенных водных растворах

Экспериментальное исследование и моделирование состояния гетерогенных систем « $M^{III}U_2O_{7.5}$ (кр) – водный раствор» показало, что диуранаты РЗЭ сохраняют свою структуру при контакте с водными растворами в широком диапазоне pH от 2.2-2.8 до 14 (табл. 3.36). Рентгенограммы донных фаз диуранатов и исходных соединений в данных условиях полностью совпадают, что является экспериментальным подтверждением их химической устойчивости в этом интервале кислотности среды (рис. 3.40).

Таблица 3.36.

Интервалы существования уранатов редкоземельных элементов состава

$M^{III}U_2O_{7.5}$ в насыщенных водных растворах

Соединение	Интервал pH	
	граница	ширина
DyU ₂ O _{7.5}	2.6 – 14.0	11.4
HoU ₂ O _{7.5}	2.8 – 14.0	11.2
ErU ₂ O _{7.5}	2.8 – 14.0	11.2
YbU ₂ O _{7.5}	2.4 – 14.0	11.6
YU ₂ O _{7.5}	2.2 – 14.0	11.8

В сильнокислой среде структура исследуемых диуранатов, также как и всех исследованных в данной работе соединений, разрушается до аморфного состояния (рис. 3.40).

Результаты количественного анализа насыщенных водных растворов диуранатов РЗЭ представлены в таблице 3.37. Из полученных данных видно, что во всем кислотно-основном интервале, в котором уранаты сохраняют свою структуру, соотношение концентраций U (VI) к M (III) в пределах погрешности соответствует стехиометрии исследуемых соединений.

В области стабильности состава и структуры $M^{III}U_2O_{7.5}$ абсолютные значения концентраций структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах изменяются в широком диапазоне величин в зависимости от кислотности

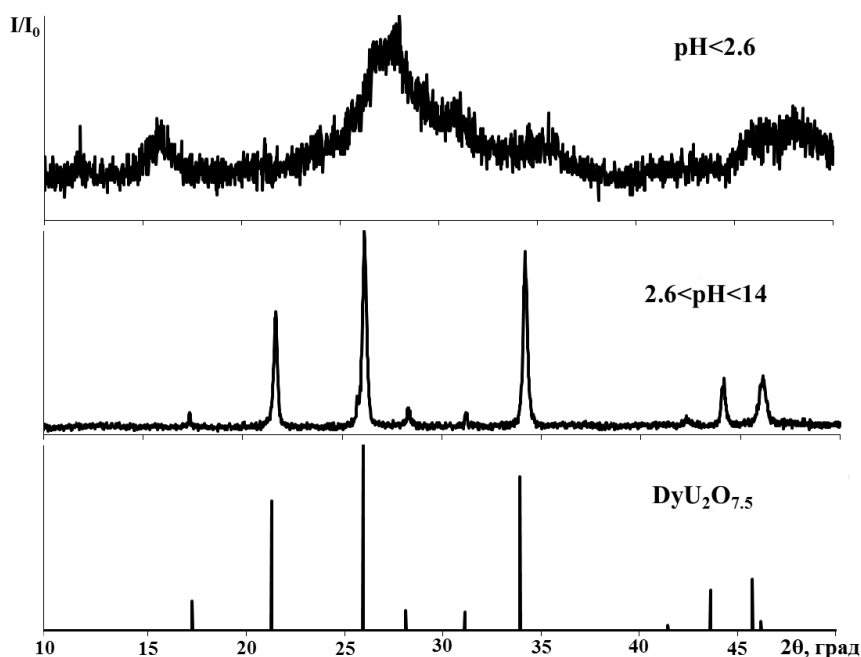


Рис. 3.40 Рентгенограммы равновесных донных фаз системы
«DyU₂O_{7.5}(кр) – водный раствор»

среды. В интервале рН от 8.6 до 11.8, где соединения проявляют наибольшую устойчивость, концентрации U (VI) и М (III) достигают минимальных значений (10^{-11} моль/л). В сильнощелочной среде они увеличиваются и составляют 10^{-9} моль/л (рисунок 3.41). В кислой среде растворимость исследуемых диуранатов ($S = C_U/2 = C_M$) возрастает до 10^{-1} моль/л.

Таблица 3.37.

Концентрации U (VI) и М (III) в насыщенных водных растворах соединений
M^{III}U₂O_{7.5} (25°C)

Растворитель	Исходная твердая фаза Характеристика равновесной системы	Dy	No	Er	Yb	Y
1·10 ⁻¹ M HClO ₄	рН	3.31	3.24	3.15	3.34	3.45
	C _U , моль/л	(1.32±0.05)·10 ⁻¹	(8.5±0.2)·10 ⁻²	(9.53±0.19)·10 ⁻²	(8.50±0.21)·10 ⁻²	(2.11±0.04)·10 ⁻²
	C _M , моль/л	(6.59±0.26)·10 ⁻²	(3.88±0.11)·10 ⁻²	(4.65±0.13)·10 ⁻²	(4.47±0.13)·10 ⁻²	(9.8±0.4)·10 ⁻³
1·10 ⁻² M HClO ₄	рН	3.88	4.01	3.99	3.85	3.96
	C _U , моль/л	(4.50±0.21)·10 ⁻³	(8.7±0.4)·10 ⁻⁴	(1.02±0.04)·10 ⁻³	(4.35±0.15)·10 ⁻³	(1.24±0.04)·10 ⁻³
	C _M , моль/л	(2.14±0.11)·10 ⁻³	(4.1±0.2)·10 ⁻⁴	(5.1±0.2)·10 ⁻⁴	(2.18±0.09)·10 ⁻³	(5.9±0.3)·10 ⁻⁴
1·10 ⁻³ M HClO ₄	рН	4.55	5.05	5.12	4.77	4.51
	C _U , моль/л	(9.8±0.6)·10 ⁻⁵	(3.4±0.18)·10 ⁻⁶	(2.50±0.15)·10 ⁻⁶	(2.87±0.17)·10 ⁻⁵	(5.9±0.4)·10 ⁻⁵
	C _M , моль/л	(5.16±0.28)·10 ⁻⁵	< 5·10 ⁻⁶	< 5·10 ⁻⁶	(1.30±0.18)·10 ⁻⁵	(2.94±0.19)·10 ⁻⁵
1·10 ⁻⁴ M HClO ₄	рН	5.70	5.90	6.01	5.99	6.23
	C _U , моль/л	(5.7±0.9)·10 ⁻⁷	(7.7±1.4)·10 ⁻⁸	(4.7±0.9)·10 ⁻⁸	(1.10±0.19)·10 ⁻⁷	(2.5±0.6)·10 ⁻⁸
H ₂ O	рН	6.50	6.80	7.10	6.75	7.00
	C _U , моль/л	(2.5±0.5)·10 ⁻⁸	< 1·10 ⁻⁸	< 1·10 ⁻⁸	(1.4±0.4)·10 ⁻⁸	< 1·10 ⁻⁸
1 M NaOH	рН*	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00
	C _U , моль/л	(2.1±0.4)·10 ⁻⁸	(1.3±0.3)·10 ⁻⁸	(1.5±0.3)·10 ⁻⁸	(1.7±0.4)·10 ⁻⁸	(1.4±0.3)·10 ⁻⁸

* - рассчитано по концентрации NaOH

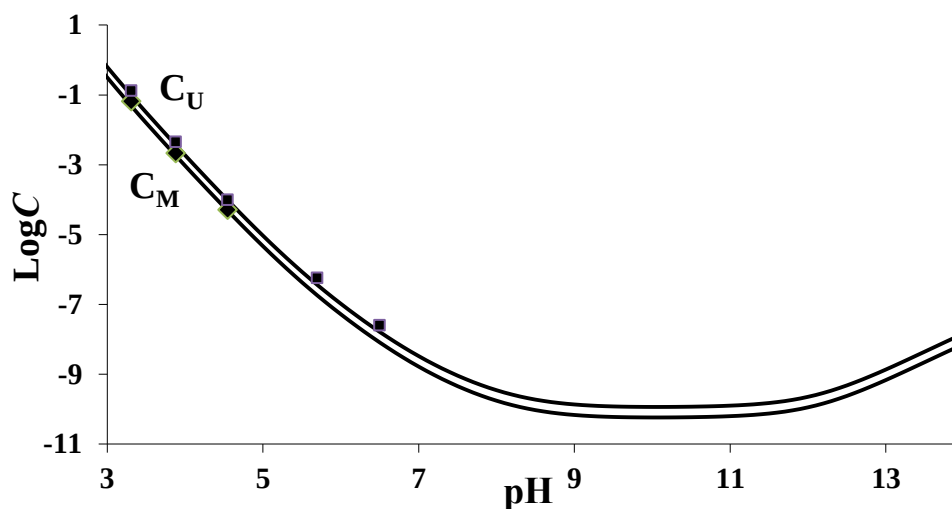


Рис. 3.41. Зависимость концентраций U (VI) и M (III) в растворе от кислотности среды в системе «DyU₂O_{7.5} (кр) – водный раствор»: расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные – точки

Такой ход кривых растворимости обусловлен изменением ионного состава равновесных растворов в кислой и щелочной области, приводящим к увеличению эффективных зарядов на ионных формах урана (VI) и f-переходного элемента (рисунок 3.42), что более подробно уже обсуждалось на страницах 120-121.

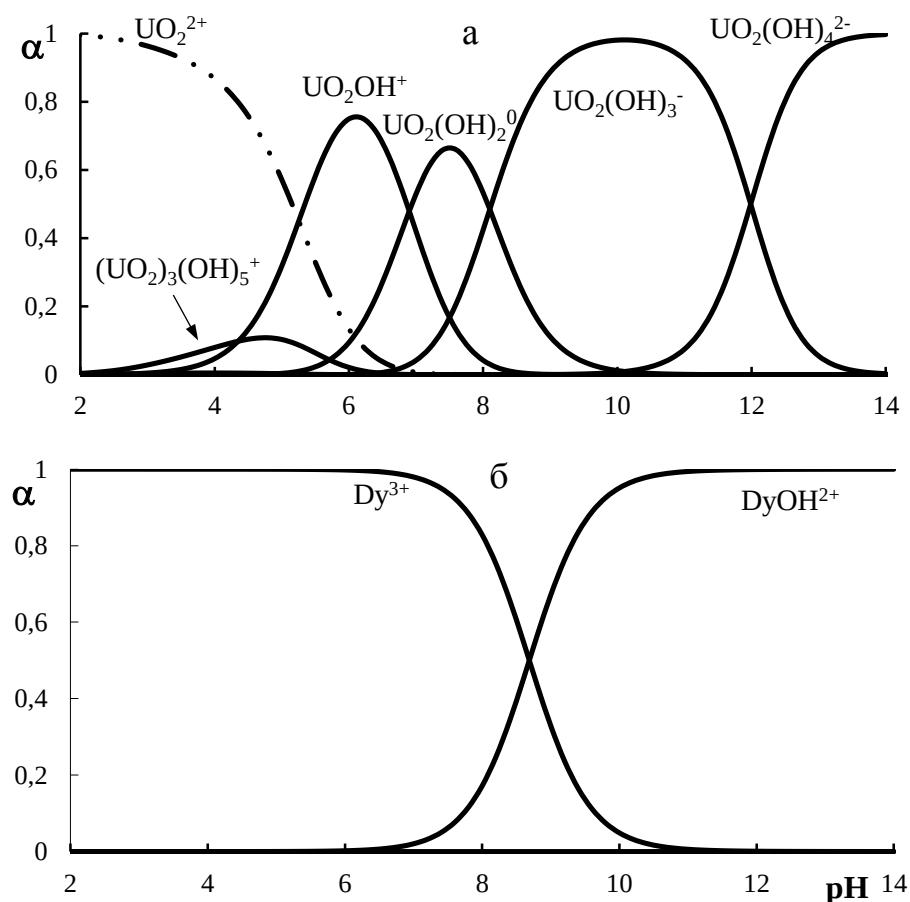
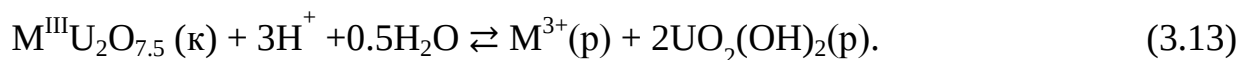


Рис. 3.42 Диаграммы состояния U (VI) и Dy (III) в насыщенных водных раствора DyU₂O_{7.5}

Экспериментально полученные данные о растворимости диуранатов РЗЭ были использованы для расчета констант гетерогенных реакций растворения по уравнению:



В таблице 3.42. представлены средние значения констант гетерогенных реакций растворения исследуемых соединений. Здесь же приведены стандартные функции Гиббса образования $M^{III}U_2O_{7.5}$.

Таблица 3.42.

Константы равновесия гетерогенных реакций растворения и стандартные функции Гиббса образования уранатов состава $M^{III}U_2O_{7.5}$

Соединение	$-\lg K_s$	$-\Delta_f G^0$ (кДж/моль)
DyU ₂ O _{7.5}	5.3 ± 0.3	3309 ± 15
HoU ₂ O _{7.5}	6.5 ± 0.3	3340 ± 11
ErU ₂ O _{7.5}	6.3 ± 0.4	3325 ± 18
YbU ₂ O _{7.5}	5.4 ± 0.2	3293 ± 17
YU ₂ O _{7.5}	6.1 ± 0.3	3341 ± 13

Таким образом, результаты исследования гетерогенных водно-солевых систем с участием $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb и Y) свидетельствуют об их высокой химической устойчивости. Растворимость исследуемых соединений определяется кислотностью среды и изменяется по параболической зависимости, характерной для всех изученных ранее уранатов и большинства урановых соединений. При этом, изоструктурность диуранатов Dy, Ho, Er, Yb и Y обуславливает отсутствие существенного влияния вида атома М (III) на их состояние в водных растворах.

Подводя итог исследованию химической устойчивости уранатов РЗЭ необходимо отметить, что все они характеризуются высокой химической устойчивостью, которая находит отражение в широких кислотно-основных интервалах существования и низкой растворимости. Для большинства соединений интервал устойчивости имеет протяженность от pH 2÷3 до 12÷14. За пределами кислотно-

основных интервалов существования уранатов их структура разрушается вследствие аморфизации или образования таких соединений вторичного происхождения, как $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_3$.

Растворимость исследуемых уранатов РЗЭ, аналогично производным d-переходных элементов, существенно зависит от кислотности среды. Минимум растворимости приходится на слабощелочные и щелочные растворы. В кислой и сильнощелочной среде она значительно увеличивается. В целом все уранаты РЗЭ вне зависимости от состава и строения характеризуются близкими значениями растворимости, которые при одинаковых условиях изменяются в пределах двух порядков. Однако можно отметить некоторую тенденцию увеличения устойчивости в ряду соединений $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O} < \text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} < \text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$.

По данным о растворимости рассчитаны константы гетерогенных реакций растворения и функции Гиббса образования 14 уранатов, все константы получены впервые.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе проведено всестороннее исследование уранатов, образующихся при совместном присутствии урана (VI) с элементами М (II) (М – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb) и М (III) (М – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb и Y) в водных растворах. Выбранные подходы и методы изучения этих соединений, основанные на комплексном анализе экспериментальных и теоретических данных, позволили получить достоверную и исчерпывающую информацию об их составе, строении и свойствах. На основании полученных результатов были сформулированы общие закономерности изменения состава, принципов компоновки структуры и некоторых физико-химических свойств уранатов в зависимости от природы структурообразующих элементов.

На первом этапе исследования нами были разработаны воспроизводимые методики синтеза и получены кристаллические фазы уранатов d-, f- переходных элементов и свинца. При выборе метода синтеза учитывали химические и кристаллографические особенности структурообразующих элементов и руководствовались необходимостью получения индивидуальных фаз с достаточной степенью чистоты и кристалличности и с возможностью их использования в дальнейших исследованиях. Для получения исследуемых соединений нами был использован метод синтеза в гидротермальных условиях, который является наиболее оптимальным и удовлетворяет всем поставленным в работе задачам. Выбранный метод был адаптирован для каждого ряда соединений в направлении поиска оптимальных температур и давлений, ионной силы и кислотности растворов, концентраций и химической формы исходных реагентов. С использованием предложенных методик было синтезировано 22 соединения состава $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd), $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy), $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb, Y), $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$, 18 из которых получены впервые.

В диссертационной работе показано, что все кристаллические соединения, относящиеся к каждому из исследуемых рядов, являются формульными, кристал-

логографическими и функциональными аналогами. При этом, основными факторами, определяющими возможность образования структурно-аналогичных соединений, являются размерные параметры и координационные возможности структурообразующих элементов.

Результаты рентгенографических исследований позволили установить аналогию и различия в строении всех исследуемых уранатов. Все кристаллогидраты состава $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$, $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$, $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$, $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ имеют слоистое строение, о чем свидетельствует наличие интенсивных пиков отражения в области малых углов 2θ и системы пинокоидальных максимумов на рентгенограммах образцов. Отсутствие аналогичных отражений на дифрактограммах $M^{III}U_2O_{7.5}$ позволяет сделать вывод о реализации иного типа структуры в этих соединениях.

С целью определения функциональных групп, составляющих структурную основу уранатов d-, f-переходных элементов, на следующем этапе работы было проведено ИК-спектроскопическое исследование. В целом, ИК-спектры всех кристаллогидратов содержат полосы поглощения, относящиеся к аналогичным колебательным фрагментам. Среди них колебания молекул воды, уранильной группировки, связи уран-кислород в экваториальной плоскости уранового полиэдра и уран-гидроксидных групп. Колебания уранильного фрагмента для соединений $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$, $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$, $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ разделены на симметричные и антисимметричные, что свидетельствует о нелинейности либо неравноплечности уранильной группировки в структуре этих уранатов. Тогда как отсутствие в спектрах $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ симметричных валентных колебаний позволяет считать уранильную группу линейной и равноплечной. В ИК-спектрах безводных фаз состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ активны лишь колебания координационного полиэдра урана, которые представлены полосами поглощения, соответствующими колебаниям уранильной группировки и связи уран-кислород в экваториальной плоскости уранового полиэдра.

С целью определения роли молекул H_2O в стабилизации структуры уранатов $\text{M}^{\text{II}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также для установления структурных изменений, происходящих в процессе дегидратации, было проведено термографическое исследование в сочетании с методами высокотемпературной рентгенографии и ИК-спектроскопии. В соответствии с полученными данными, все молекулы кристаллизационной воды, сохраняющие свою колебательную индивидуальность, выполняют разную функцию и в соответствии с этим могут быть разделены на два вида. Часть из них удерживается в структуре уранатов различными по энергии Н-связями и удаляется при низкой температуре. Другая часть – является компенсатором координационной емкости M^{k} , выполняя при этом особую роль в стабилизации структуры уранатов. Подтверждением этому является искажение кристаллической решетки и исчезновение слоистого мотива в процессе дегидратации. Важную функцию стабилизации структуры также выполняют гидроксогруппы, входящие в состав урановых слоев. Удаление гидроксидных групп протекает при более высокой температуре и сопровождается полным разрушением кристаллической решетки. На заключительном этапе продукты полной дегидратации кристаллизуются с образованием новых безводных фаз.

Высокотемпературные исследования безводных уранатов РЗЭ состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$ показали их термическую устойчивость до 700°C . Такая термическая стабильность характерна для структур с каркасным строением.

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет выявить некоторые общие принципы компоновки структуры кристаллогидратов уранатов $\text{M}^{\text{II}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd), $\text{M}^{\text{III}}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy), $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения образованы отрицательно заряженными слоями вида $[(\text{UO}_2)_k\text{O}_m(\text{OH})_n]_{2\infty}^-$, которые объединяются в стабильную трехмерную структуру посредством катионных форм элементов M^{k} и молекул воды. Безводные соедине-

ния состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb, Y) имеют иное строение. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможной реализации каркасного типа кристаллической решетки в этих уранатах.

Значительная часть диссертационной работы посвящена исследованию химической устойчивости уранатов d-, f-переходных элементов в водных растворах. В рамках этих исследований установлены кислотно-основные границы существования кристаллических фаз в водных растворах, изучены причины и закономерности процессов конверсии и идентифицированы их продукты, проведен анализ качественного и количественного состава насыщенных водных растворов гетерогенных систем и определена растворимость исследуемых соединений. С помощью термодинамического моделирования, проведенного на основании полученных экспериментальных данных, рассчитаны константы равновесия процессов конверсии и гетерогенных реакций растворения, функции Гиббса образования уранатов, построены диаграммы состояния структурообразующих элементов в насыщенных водных растворах и в твердой фазе. Таким образом, проведенный комплексный экспериментальный и теоретический анализ всех равновесий, устанавливающихся в гетерогенных системах с участием уранатов d-, f-переходных элементов, позволил получить наиболее полную информацию о состоянии исследуемых соединений в водных растворах.

Установлено, что уранаты d-, f-переходных элементов и свинца характеризуются высокой химической устойчивостью, которая проявляется, в первую очередь, в широких кислотно-основных интервалах существования. В целом, соединения всех исследуемых рядов сохраняют свою индивидуальность при pH от 2-3 до 12-14. Протяженность этих интервалов также несущественно изменяется и в зависимости от природы межслоевого атома.

За пределами установленных интервалов уранаты переходят в соединения иного состава и строения, которые более устойчивы и менее растворимы в соответствующих условиях. Среди таких соединений обнаружены гидратированный оксид урана $UO_3 \cdot 2.25H_2O$, диуранат натрия $Na_2U_2O_7$ и гидроксиды соответствующих элементов M^k .

Урановая основа всех исследуемых соединений во многом определяет одинаковый характер влияния различных факторов на их растворимость. В наиболее значительной степени она определяется кислотностью среды. Зависимость растворимости уранатов d-, f-переходных элементов от pH среды имеет аналогичный параболический вид с минимумом, который наблюдается при pH 8-10 для $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd), смещен в более нейтральную область при pH 7-9 для $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy), $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ и в более щелочную при pH 9-11 для $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb, Y). В указанном интервале кислотности растворимость уранатов находится на уровне 10^{-11} - 10^{-9} моль/л и значительно увеличивается при переходе в кислую или щелочную область. В целом, низкая растворимость и высокая устойчивость исследуемых соединений обуславливает возможность их образования в качестве вторичных донных фаз в процессе конверсии более сложных урановых соединений, таких как уранованадаты, уранофосфаты, ураноарсенаты, ураносиликаты, ураногерманаты. И в этой связи всесторонне исследование уранатов важно для получения более полной информации о состоянии и миграции указанных соединений в природной и технологической среде.

Помимо кислотно-основных интервалов существования и растворимости, кислотность среды также определяет ионно-молекулярный состав насыщенных водных растворов, который напрямую связан с процессами конверсии, природой ее продуктов и изменением растворимости соединений первичного и вторичного происхождения.

Предложенное в диссертационной работе физико-химическое описание гетерогенных систем с участием уранатов d-, f-переходных элементов и свинца позволило провести термодинамическую оценку процессов конверсии, протекающих в исследуемых системах, и рассчитать произведения растворимости и функции Гиббса образования уранатов. На основании проведенных исследований были рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения для 22 урановых соединений. Все эти данные получены впервые. На основе расчетных кон-

стант 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.

Таким образом, в ходе диссертационной работы впервые получены и исследованы представительные ряды уранатов d-, f-переходных элементов и свинца. Результаты проведенных исследований способствуют развитию фундаментальной научной базы химии радиоактивных элементов и могут быть использованы для оценки и прогнозирования уровня потенциальной экологической опасности использования уранового сырья с целью обеспечения безопасного функционирования предприятий ядерного топливного цикла.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые воспроизводимые методики синтеза уранатов d-, f-переходных элементов и свинца, которые позволяют получать индивидуальные соединения в кристаллическом состоянии. Синтезировано 22 соединения состава $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd), $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$ (M^{III} – Nd, Sm, Eu, Gd, Dy), $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb, Y), $Pb[(UO_2)_2O_2(OH)_2] \cdot H_2O$ и $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$.
2. Методами рентгенографии, рентгенофлуоресцентной спектromетрии, спектрофотометрии, дифференциального термического анализа и ИК-спектроскопии изучен химический и функциональный состав и строение исследуемых соединений. Установлено, что все соединения в рамках каждого из рядов $M^{II}[(UO_2)_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$, $M^{III}[(UO_2)_3O_{3.5}(OH)_2] \cdot 5H_2O$, $M^{III}[(UO_2)_6O_{4.5}(OH)_6] \cdot 7H_2O$, $M^{III}U_2O_{7.5}$ являются формульными, рентгенографическими и функциональными аналогами.
3. Установлено, что основным параметром, определяющим возможность существования представительных рядов уранатов аналогичного состава и строения, является ионный радиус соответствующего элемента. Все исследуемые кристаллогидраты уранатов имеют слоистое строение. Основу структуры соединений образуют отрицательно заряженные слои, состоящие из уран-кислородных полиэдров и объединенные в трехмерную стабильную решетку посредством катионных форм металлов и молекул воды, расположенных в межслоевом пространстве. Диуранаты состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} – Dy, Ho, Er, Yb, Y) отличаются отсутствием воды в структуре и характеризуются иным строением.
4. Проведено комплексное исследование состояния уранатов в водных растворах. Установлено, что аналогичная урановая основа обуславливает общие закономерности изменения их химической устойчивости в зависимости от различных свойств гетерогенных водно-солевых систем. Наиболее существенное влияние на растворимость уранатов оказывает кислотность среды,

которая определяет кислотно-основные интервалы существования, природу продуктов конверсии, качественный и количественный состав насыщенных водных растворов. В целом, все соединения проявляют высокую химическую устойчивость, при этом минимум растворимости наблюдается в нейтральной и слабощелочной среде.

5. Разработана физико-химическая модель описания гетерогенных водно-солевых систем исследуемых уранатов. С помощью предложенной модели и полученных экспериментальных данных рассчитаны значения констант равновесия реакций растворения и другие термодинамические константы, характеризующие свойства 22 труднорастворимых уранатов.
6. 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 уранатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ***Отечественные издания***

1. Арова, М.И. Синтез, строение и свойства уранатов ряда элементов в степени окисления +1, +2, +3: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Арова Мария Игоревна. – 2013.
2. Вдовина, О.Л. О взаимодействии хроматов магния и уранила в водном растворе / О.Л. Вдовина, Л.В. Сережкина, В.Н. Сережкин, Н.В. Бойко // Радиохимия. – 1983. – Т. 25. – С. 345.
3. Виноградов, А.П. Аналитическая химия урана / А.П. Виноградов, Д.И. Рябчиков, М.М. Сенявин. М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 431 с.
4. Володько, М.В. Ураниловые соединения / М.В. Володько, А.И. Комяк, Д.С. Умрейко. Минск.: Изд-во БГУ, 1981. – Т. 1. – 431 с.
5. Гольдшмидт, В.М. Строение кристаллов и химический состав / В.М. Гольдшмидт // УФН 1929. № 9. С. 811–858.
6. Ефремова, К.М. Изучение состава уранатов щелочных элементов, полученных сухим путем / К.М. Ефремова, Е.А. Ипполитова, Ю.П. Симанов, В.И. Спицын // Докл. Акад. Наук СССР. 1959. Т. 124. С. 1057.
7. Живописцев, В.П. Аналитическая химия цинка / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева. М.: Наука, 1975. 200 с.
8. Жильцова, И.Г. Физико-химические условия формирования рудной карнотитовой минерализации / И.Г. Жильцова, Е.М. Шмариович, Л.И. Полупанова, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. 1982. № 6. С. 49.
9. Жильцова, И.Г. Физико-химические условия формирования рудной уранилфосфатной минерализации / И.Г. Жильцова, Л.И. Полупанова, Е.М. Шмариович, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 6. С. 71.
10. Жильцова, И.Г. Физико-химические условия формирования рудной ураниларсенатной минерализации / И.Г. Жильцова, Л.И. Полупанова,

Е.М. Шмариович, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. 1987. № 3. С. 44.

11. Жильцова, И.Г. Физико-химические условия формирования рудной уранилванадатной минерализации / И.Г. Жильцова, Е.М. Шмариович, Л.И. Полупанова, С.А. Перлина // Литология и полезные ископаемые. 1989. № 4. С. 54.

12. Ипполитова, Е.А. Исследование в области химии уранатов некоторых двухвалентных элементов / Е.А. Ипполитова, Ю.П. Симанов, Л.М. Ковба, Г.П. Полупанина, И.А. Березникова // Радиохимия. 1959. Т. 1., №6. С. 660.

13. Исследования в области химии урана: сборник статей. М.: Изд-во МГУ, 1961. 121125 с.

14. Ковба, Л.М. Изучение кристаллического строения уранатов. II. Уранаты, содержащие уранилкислородные цепочки / Л.М. Ковба, Е.А. Ипполитова, Ю.П. Симанов, В.И. Спицын // ЖФХ. 1961. Т. 35, №4. С. 719-722.

15. Ковба, Л.М. Уранаты щелочных металлов / Л.М. Ковба // Радиохимия. 1970. Т. 12. С. 522.

16. Ковба, Л.М. К исследованию уранатов рубидия / Л.М. Ковба, В.И. Трунова // Радиохимия. 1971. Т. 13. С. 773.

17. Коростелев, П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. М.: Наука, 1964. 399-400 с.

18. Кузнецов, Л.М. Гидротермальный синтез и физико-химическое исследование моногидрата триураната натрия / Л.М. Кузнецов, А.Н. Цвигунов // Радиохимия. 1980. Т. 22. №4. С. 600-602.

19. Лаврухина, А.К. Аналитическая химия марганца / А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина. М.: Наука, 1974. 220 с.

20. Лазарев, А. И. Справочник химика-аналитика / А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев, Е.Ф. Яковлева. М.: Металлургия, 1976. 184 с.

21. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. М.: Химия, 2000. 480 с.

22. Марков, В.К. Уран. Методы его определения / В.К. Марков, Е.А. Верный, А.В. Виноградов, С.В. Елинсон, А.Е. Клыгин, И.В.Моисеев. М.: Атомиздат, 1964. 502 с.
23. Медина, Е.А. Термохимия диуранатов щелочных элементов / Е.А. Медина, Е.В. Сулейманов, А.В. Голубев, О.А. Егорова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2007. №4. С. 72-74.
24. Мицуике, А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. М.: Химия, 1986. 152 с.
25. Нипрук, О.В. Синтез и исследование гидратированных оксидов урана(VI) состава $UO_3 \cdot nH_2O$ / О.В. Нипрук, А.В.Князев, Г.Н. Черноруков, Ю.П. Пыхова // Радиохимия. 2011. Т.53. №2. С.128-131.
26. Нипрук, О.В. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава $Ln(AsUO_6)_3 \cdot nH_2O$ ($Ln - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) / О.В. Нипрук, К.В. Кирьянов, Ю.П. Пыхова, С.В. Святкина, Н.В. Кулешова // Вестник ННГУ. 2008. № 2. С. 54.
27. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. М.: Наука, 1966. 203 с.
28. Подчайнова, В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. М.: Наука, 1990. 279 с.
29. Полянский, Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец / Н.Г. Полянский. М.: Наука, 1990. – 238 с.
30. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий. М.: Наука, 1965. 260 с.
31. Рябчиков, Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. – М.: Наука, 1966. 185 с.
32. Сережкин, В.Н. Изучение термического разложения гидратов сульфатоуранилата и селеноуранилата цинка / В.Н. Сережкин, Н.А. Расщепкина, Л.Б. Сережкина // Радиохимия. 1980. №1. С. 49-52.

33. Сережкин, В.Н. Исследование термического разложения $\text{CoUO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / В.Н. Сережкин, Л.Б. Сережкина, Л.В. Дубошина // Радиохимия. 1978. №4. С. 575-578.
34. Сережкин, В.Н. О термическом разложении пентагидратов дисульфатоуранилатов железа, никеля и меди / В.Н. Сережкин // Радиохимия. 1981. - № 3. - С. 392-395.
35. Сережкина, Л.Б. Изучение термического разложения $\text{MgUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgUO}_2(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Л.Б. Сережкина, А.П. Шеляхина, В.Н. Сережкин // ЖНХ. 1978. Т. 23. № 12. С. 3297-3300.
36. Сережкина, Л.Б. О термическом разложении двойного сульфата марганца и уранила / Л.Б. Сережкина, Н.Н. Бушуев, В.Н. Сережкин // ЖНХ. 1978. Т. 23, № 3. С. 756-760.
37. Сиборг, Г.Т. Химия актинидных элементов / Г.Т. Сиборг, Дж. Кац. – М.-Л.: ИЛ, 1955. – 702 с.
38. Сидоренко, Г.А. Кристаллохимия минералов урана / Г.А. Сидоренко. – М.: Атомиздат, 1978. – 53-56 с.
39. Сусленникова, В.М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленникова, Е.К. Киселева. – Л.: Химия, 1959. 159-160 с.
40. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. –М.: Изд-во АН СССР, 1965–1981– Вып. I-X.
41. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова, Д.В. Блаженнова // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. № 4. С. 553.
42. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$ (M^{III} – Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова, К.А. Чаплиёва // Журнал общей химии. 2014. – Т. 84. – № 1. С. 8.

43. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование триураната лития состава $\text{LiU}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, М.И. Арова // Журнал неорганической химии. – 2013. Т.58, №6. С. 707-709.

44. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование триуранатов состава $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, М.И. Арова, К.А. Чаплиёва // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 1. С. 11.

45. Щербов, Д.П. Аналитическая химия кадмия / Д.П. Щербов, М.А. Матвеев. М.: Наука, 1973. 94 с.

46. Юхневич, Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г.В. Юхневич. – М.: Наука, 1973. 208 с.

Зарубежные издания

47. Allpress, J.G. Barium polyuranates / J.G. Allpress // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 1847-1851.

48. Anderson, J.S. Potassium polyuranates / J.S. Anderson // Chimia (Aarau). 1969. V. 23. P. 438.

49. Bacmann, M. Atomic Parameters and Magnetic Structure of UCrO_4 / M. Bacmann, E. Bertaut, G. Bassi // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. 1965. V. 88. P. 214-218.

50. Bacmann, M. Magnetic Structures and Properties of UFeO_4 / M. Bacmann, E. F. Bertaut, A. Blaise, R. Chevalier, G. Roult // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. 1967. V. 90. P. 257-258.

51. Bagnall, K.W. Infrared and Raman spectra of the uranyl ion / K.W. Bagnall, M.W. Wakerley // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1975. V. 37. P. 329-330.

52. Baker, J. R. Uranium minerals and their relevance to long term storage of nuclear fuels / J. R. Baker // Coordination Chemistry Reviews. 2013. – V. 266-267. P. 123.

53. Bertaut, E.F. Magnetic Structure Work at the Nuclear Center of Grenoble / E.F. Bertaut, A. Delapalme, F. Forrat, G. Roullet // *Journal of Applied Physics*. 1962. V. 33(3). P. 1123-1124.
54. Bertaut, F. Parametres atomiques et structure magnetique de MnUO_4 / F. Bertaut, A. Delapalme, F. Forrat, R. Pauthenet // *Journal de Physique* . 1966. V. 27. P. 726-234.
55. Botto, I.L. Spectroscopic and thermal contribution to the structural characterization of vandenbrandeite / I.L. Botto, V.L. Barone, M.A. Sanchez // *Journal of materials science*. 2002. V. 37. P. 177-183.
56. Brugger, J. Spriggite, $\text{Pb}_3[(\text{UO}_2)_6\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_3$, a new mineral with $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -type sheets: Description and crystal structure / Joël Brugger, Sergey V. Krivovichev, Peter Berlepsch, Nicolas Meisser, Stefan Ansermet, Thomas Armbruster // *American Mineralogist*. 2004. V. 89. P. 339-347.
57. Burns, P.C. A new complex sheet of uranyl polyhedra in the structure of wölsendorfite / Peter C. Burns // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. P. 1661–1673.
58. Burns, P.C. A new uranyl oxide hydrate sheet in vandendriesscheite: Implications for mineral paragenesis and the corrosion of spent nuclear fuel / P.C. Burns // *American Mineralogist*. 1997. V. 82. P. 1176-1186.
59. Burns, P.C. A new uranyl sheet in $\text{K}_5[(\text{UO}_2)_{10}\text{O}_8(\text{OH})_9](\text{H}_2\text{O})$: new insight into sheet anion-topologies / P.C. Burns, F.C. Hill // *The Canadian Mineralogist*. –2000. – V. 38. – P. 163–173.
60. Burns, P.C. A topologically novel sheet of uranyl pentagonal bipyramids in the structure of $\text{Na}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{OH})_5](\text{H}_2\text{O})_2$ / P.C. Burns, K.M. Deely // *The Canadian Mineralogist*. 2002. V. 40. P. 1579-1586.
61. Burns, P.C. Implications of the synthesis and structure of the Sr-analogue of curite / P.C. Burns, F.C. Hill // *The Canadian Mineralogist*. 2000. V. 38. P. 175-181.
62. Burns, P.C. The structure of compregnacite / P.C. Burns // *The Canadian Mineralogist*. – 1998. – V. 36. – P. 1061–1067.

63. Burns, P.C. The structure of masuyite, $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_3$, and its relationship to protasite / P.C. Burns, J.M. Hanchar // *The Canadian Mineralogist*. 1999. V. 37. P. 1483-1491.
64. Burns, P.C. The structure of richetite, a rare lead uranyl oxide hydrate / P.C. Burns // *The Canadian Mineralogist*. 1998. V. 36. P. 187-199.
65. Cahill, C.L. The structure of agrinierite, a Sr containing uranyl oxide hydrate mineral / C.L. Cahill, P. C. Burns // *Mineralogist*. – 2000. – V. 85. – P. 1294-1297.
66. Carnall, W.T. Anhydrous sodium polyuranates / W.T. Carnall, A. Walkers, S.J. Neufeldt // *Inorg. Chem*. 1966. V. 5. P. 2135.
67. Čejka, J. Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranyl minerals / J. Čejka // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 1999. V. 38. P. 520-622.
68. Čejka, J. New data on curite from Shinkolobwe, Zaire / J. Čejka, R. Skala, J. Sejkora, A. Muck // *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte*. 1998. V. 9. P. 385-402.
69. Cesbron, F. Rameauite and agrinierite, two new hydrated uranyl oxides from Margnac, France / F. Cesbron, W.L Brown, P. Bariand, J. Geffroy // *Mineralogical Magazine*. 1972. V. 38. P. 781–789.
70. Čejka, J. Thermal and infared spectrum analyses of curite / Jiri Čejka, Alexander Muck, Zdenek Urbanec // *Thermochimica Acta*. 1985. V. 93. P. 637-640.
71. Cejka, J. Vandenbrandeite, $\text{CuUO}_2(\text{OH})_4$: Thermal analysis and infrared spectrum / J. Cejka // *N. Jb. Miner. Mh.* - 1994. - V. 3. - P. 112.
72. Chen, F. The Gibbs free energies and enthalpies of formation of U^{6+} phases: An empirical method of prediction / Fanrong Chen, Rodney C. Ewing, Sue B. Clark // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. – P. 650-664.
73. Cordfunke, E.H.P. Investigations on cesium uranates—I: Characterization of the phases in the Cs-U-O system / E.H.P. Cordfunke, A.B. Van Egmond, G. Van Voorst // *J.Inorg. Nucl. Chem*. 1975. V. 37. P. 1433.

74. Cordfunke, E.H.P. Preparation and properties of the uranates of calcium and strontium / E.H.P. Cordfunke, B.O. Loopstra // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 51–57.
75. Cordfunke, E.H.P. Sodium uranates: Preparation and thermochemical properties / E.H.P. Cordfunke, B.O. Loopstra // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1971. V. 33(8). P. 2427-2436.
76. Cordfunke, E.H.P. The standard enthalpies of formation of uranium compounds. XV. Strontium uranates / E. H. P. Cordfunke, A. S. Booiij, M. E. Huntelaar // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1999. – V. 31. P. 1337-1345.
77. Cordfunke, E.H.P. The thermodynamic properties of Na_2UO_4 , $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, and NaUO_3 / E.H.P. Cordfunke, R.P. Muis, W. Ouweltjes, H.E. Flotow, P.A.G. O'Hare // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1982. V. 14(4). P. 313-322.
78. Cooper, M.W.D. Formation of $(\text{Cr}, \text{Al})\text{UO}_4$ from doped UO_2 and its influence on partition of soluble fission products / M.W.D. Cooper, D.J. Gregg, Y. Zhang, G.J. Thorogood, G.R. Lumpkin, R.W. Grimes, S.C. Middleburgh // Journal of Nuclear Materials. 2013. V. 443. P. 236-241.
79. Cory, M.R. Single crystal growth and structural characterization of four complex uranium oxides: CaUO_4 , - Ca_3UO_6 , $\text{K}_4\text{CaU}_3\text{O}_{12}$ and $\text{K}_4\text{SrU}_3\text{O}_{12}$ / M.R. Cory, D.E. Bugaris, H-C. zur Loye // Solid State Sciences. –2013. V. 17. – P. 40–45.
80. Dash, S. Calorimetric investigations on stoichiometric barium and uranium oxides / Smruti Dash, Ziley Singh // Journal of Nuclear Materials. 2010. V. 404. P. 9-18.
81. Dash, S. Calorimetric studies on the strontium-uranium-oxygen system / Smruti Dash, Ziley Singh, R. Prasad, V. Venugopal // Journal of Nuclear Materials. 2000. V. 279. P. 84-90.

82. Deliens, M. Review of the hydrated oxides of U and Pb, with new X-ray powder data / Michel Deliens // Mineralogical Magazine. 1977. V. 41. P. 51-57.
83. Dickens, P.G. Structure of $\text{CuU}_3\text{O}_{10}$ / P.G. Dickens, G.P. Stuttard, S. Patat // Journal of Materials Chemistry. 1993. V. 3(4). P. 339-341.
84. Fleischer, M. New mineral names / M. Fleischer // American Mineralogist. 1957. V. 42. P. 919-921.
85. Fritz, J. Colorimetric uranium determination with arsenazo / J. Fritz, M. Johnson-Richard // Analytica Chimica Acta. 1959. V. 20. P. 164-171.
86. Frost, R.L. Raman spectroscopic study of the uranyl oxyhydroxide hydrates: becquerelite, billietite, curite, schoepite and vandendriesscheite / Ray L. Frost, Jiri Čejka, Matt L. Weier // Journal of Raman Spectroscopy. 2007. V. 38. P. 460-466.
87. Frost, R.L. Vibrational spectroscopic study of hydrated uranyl oxide: Curite / Ray L. Frost, Jiri Čejka, Godwin A. Ayoko, Matt L. Weier // Polyhedron. 2007. V. 26. P. 3724-3730.
88. Fujino, T. Reaction of lithium and sodium nitrates and carbonates with uranium oxides / T. Fujino, K. Ouchi, T. Yamashita, H. Natsume // J. Nucl. Mater. 1983. V. 116. P. 157.
89. Gerbert, E. The crystal structure of lithium uranate / E. Gerbert, H.R. Hoekstra, A.H. Reis, S.W. Peterson Jr // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. V. 40. P. 65.
90. Ghosh, N.N. Studies on some *n*-acyl *n*-phenylhydroxylamines as metal complexing ligands: Part IX. Formation constants of UO_2^{2+} complexes of some *n*-hydroxysuccinamic acids / N.N. Ghosh, S.K. Mukhopadhyay // J. Indian Chem. Soc. – 1976. – V. 53. – P. 233 – 237.
91. Giammar, D. Geochemistry of uranium at mineral-water interfaces: rates of sorption-desorption and dissolution-precipitation reactions: PhD thesis // Daniel Giammar. Pasadena, California, 2001. – 227 p.

92. Gonzalez, V. Formation of uranium mixed oxides from thermal decomposition of uranyl propionate complexes / V. Gonzalez, R.M. Rojas, J. Bermudez // *Journal of Thermal Analysis*. - 1979. - №15. - C. 361-368.
93. Gorman-Lewis, D. Review of uranyl mineral solubility measurements / D. Gorman-Lewis, P.C. Burns, J.B. Fein // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2008. V. 40. P. 335.
94. Grenthe, I. Chemical thermodynamics of uranium / I. Grenthe, J. Fuger, R.Koning et al. – North-Holland, Amsterdam, 2004. – 715 p.
95. Guillaumont, R. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, and Plutonium / R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand. Amsterdam: Elsevier, 2003.
96. High-Temperature Reactions of Uranium Dioxide With Various Metal Oxides. Washington, 1956.
97. Hinatsu, Y. The crystal structure of $\text{La}_6\text{UO}_{12}$ / Y. Hinatsu, N. Masaki, T. Fujino // *Journal of Solid State Chemistry*. 1988. V. 73. № 2. P. 567–571.
98. Hoekstra, H.R. Some uranium-transition element double oxides / Henry R. Hoekstra, Robert H. Marshall // *Lanthanide/Actinide Chemistry*. 1967. V. 16. P. 211-227.
99. Hoekstra, H. Structural studies on Li_4UO_5 and Na_4UO_5 / H. Hoekstra, S. Siegel // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1964. V. 26. P. 693.
100. Hoekstra, H.R. Studies on the alkaline earth diuranates / H.R. Hoekstra, J.J. Katz // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – V. 74. – P. 1683–1690.
101. Hund, F. Untersuchungen der Systeme La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3 mit U_3O_8 / F. Hund, U. Peetz // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. - 1952. V. 271. P. 6-16.
102. Ijdo, D.J.W. Crystal structure of α - and β - $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$: From Rietveld refinement using powder neutron diffraction data / D.J.W. Ijdo, S. Akerboom, A. Bontenbal // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. V. 221. P. 1–4.

103. Jakes, D. The magganese, cobalt, nickel, copper, silver and mercury uranates / D. Jakes, L.N. Sedlakova, J. Moravec, J. Germanic // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968. V. 30. P. 525-533.
104. Jena, H. Combustion synthesis and thermal expansion measurements of the rare earth - uranium ternary oxides RE_6UO_{12} (RE - La, Nd and Sm) / Hrudananda Jena, R. Asuvathraman, K.V. Govindan Kutty // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. V. 280. P. 312-317.
105. Kalekar, B.B. Decomposition and multiphase reactions in the system $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ at elevated temperatures / Bhupesh B. Kalekar, K.V. Rajagopalan, P.V. Ravindran // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. V. 393. P. 497-503.
106. Keskar, M. Phase diagram investigations of K–Sr–U–O system / M. Keskar, R. Agarwal // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. V. 413. P. 145–149.
107. Krishnaiah, R.V. Heat capacity and thermal expansion coefficient of rare earth uranates RE_6UO_{12} (RE - Nd, Gd and Eu) / R. Venkata Krishnan, H. Jena, K.V. Govindan Kutty, K. Nagarajan // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010. V. 101. P. 371-377.
108. Krishnaiah, R.V. Heat capacity of La_6UO_{12} , Sm_6UO_{12} and Eu_6UO_{12} by DSC / R. Venkata Krishnan, P. Manikandan, Hrudananda Jena, K. Nagarajan // *Thermochimica Acta*. 2008. V. 472. P. 95-98.
109. Krishnaiah, R.V. Thermal conductivity of rare earth–uranium ternary oxides of the type RE_6UO_{12} / R.V. Krishnaiah, G. Seenivasan, P. Srirama Murti, C.K. Mathews // *Journal of Nuclear Materials*. 2002. – V. 306. P. 10-14.
110. Krishnaiah, R.V. Thermophysical properties of Dy_6UO_{12} / R.V. Krishnan, R. Babu, G. Panneerselvam, K. Ananthasivan, M.P. Antony, K. Nagarajan // *Ceramics International*. 2012. V. 38. P. 5277-5280.
111. Langmur, D. Uranium solution – mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits / D. Langmur // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1972. V. 42(6). P. 547.

112. Lang, S.M. An annotated bibliography of selected references on the solid-state reactions of the uranium oxides/ S.M. Lang. Washington, 1953. 8-13 p.
113. Li Y. Investigations of crystal-chemical variability in lead uranyl oxide hydrates. I. Curite / Yaping Li, Peter C. Burns // *The Canadian Mineralogist*. 2000. V. 38. P. 727-735.
114. Li Y. Investigations of crystal-chemical variability in lead uranyl oxide hydrates. II. Fourmarierite / Yaping Li, Peter C. Burns // *The Canadian Mineralogist*. 2000. V. 38. P. 737-749.
115. Li, Y. The structures of two sodium uranyl compounds relevant to nuclear waste disposal / Y. Li, P.C. Burns // *Journal of Nuclear Materials*. – 2001. – V. 299. – P. 219–226.
116. Lofvendahl, R. An isotope study of Swedish secondary U-Pb minerals / R. Lofvendahl, G. Aberg, // *Geologish Foreningens i Srockliobn Fiirlmdingar*. 1981. V. 103(3). P. 331-342.
117. Mann, A.W. Chemical ore genesis models for the precipitation of carnotite in calcrete / A.W. Mann // *Mineral research laboratories division of mineralogy*. 1974. P. 31.
118. Matar, S.F. Electronic structure and lattice anisotropy of $\text{Cd}(\text{UO}_2)\text{O}_2$ / Samir F. Matar // *Chemical Physics Letters*. 2009. V. 476. P. 213-217.
119. Meinrah, G. Behaviour of U(VI) solids under conditions of natural aquatic systems / G. Meinrah, T. Kimura // *Inorganica Chimica Acta*. 1993. V. 204. P. 79.
120. Mereiter, K. The Crystal Structure of Curite, $[\text{Pb}_{6.56}(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_4][(\text{UO}_2)_8\text{O}_8(\text{OH})_6]_2$ / K. Mereiter // *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*. 1979. V. 26. P. 279-292.
121. Mijlhoff, F.C. The crystal structure of α - and β - $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ / F.C. Mijlhoff, D.J.W. Ijdo, E.H.P. Cordfunke // *J. Solid State Chem*. 1993. V. 102. P. 299.

122. Moll, H. Solubility and speciation of $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / H. Moll, G. Geipel, W. Matz // *Radiochimica Acta*. – 1996. – V. 74. – P. 3.
123. Murphy, G. Structural studies of the rhombohedral and orthorhombic monouranates: CaUO_4 , $\alpha\text{-SrUO}_4$, $\beta\text{-SrUO}_4$ and BaUO_4 / G. Murphy, B.J. Kennedy, B. Johannessen, J.A. Kimpton, M. Avdeev, C. S.Griffith, G.J.Thorogood, Z. Zhang // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – V. 237. – P. 86–92.
124. Navrotsky, A. Chapter 4: thermodynamics of uranium minerals and related materials / Navrotsky Alexandra, Tatiana Shvareva, Xiaofeng Guo, Peter A. Rock // *Mineralogical Association of Canada Short*, Winnipeg MB. 2013. P. 1-18.
125. Nikitin, A.A. Hydrolysis of uranyl in the hydrothermal region / A.A. Nikitin, E.I. Sergeyeva, I.L. Khodakovsky, G.B. Naumov // *Geokhimiya*. – 1972. – V. 3. – P. 297 – 307.
126. O'Hare, P.A.G. Cesium diuranate ($\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$): heat capacity (5 to 350 K) and thermodynamic functions to 350 K. A re-evaluation of the standard enthalpy of formation and the thermodynamics of (cesium + uranium + oxygen) / P.A.G. O'Hare, H.E. Flotow, H.R. Hoekstra // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1981. – V. 13(11). P. 1075-1080.
127. O'Hare, P.A.G. Thermochemistry of uranium compounds III. Standard enthalpy of formation of cesium uranate (Cs_2UO_4) / P.A.G. O'Hare, H.R. Hoekstra // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1974. V. 6(3). P. 251-258.
128. O'Hare, P.A.G. Thermochemistry of uranium compounds IV. Standard enthalpy of formation of sodium uranium (V) trioxide (NaUO_3) / P.A.G O'Hare, H.R Hoekstra // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1974. V. 6(10). P. 965-972.
129. O'Hare, P.A.G. Thermochemistry of uranium compounds V. Standard enthalpies of formation of the monouranates of lithium, potassium, and rubidium / P.A.G O'Hare, H.R Hoekstra // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1974. V. 6(12). P. 1161-1169.

130. O'Hare, P.A.G. Thermochemistry of uranium compounds VI. Standard enthalpy of formation of cesium diuranate ($\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$). Thermodynamics of formation of cesium and rubidium uranates at elevated temperatures / P.A.G. O'Hare, H.R. Hoekstra // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1975. – V. 7(9). P. 831-838.

131. O'Hare, P.A.G. Thermochemistry of uranium compounds VII. Solution calorimetry of α - and β - Na_2UO_4 , standard enthalpy of formation of β - Na_2UO_4 , and the enthalpy of the α to β transition at 298.15 K / P.A.G. O'Hare, H.R. Hoekstra, D.R. Frederickson // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1976. – V. 8(3). – P. 255-258.

132. O'Hare, P.A.G. Thermochemistry of uranium compounds VIII. Standard enthalpies of formation at 298.15 K of the uranates of calcium (CaUO_4) and barium (BaUO_4). Thermodynamics of the behavior of barium in nuclear fuels / P.A.G. O'Hare, Juliana Boerio, H.R. Hoekstra // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1976. – V. 8. – P. 845-855.

133. Ohwada, K. Uranium-oxygen lattice vibrations of α -Na and Mg monouranates / K. Ohwada // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 4951.

134. Osborne, D.W. Cesium uranate, Cs_2UO_4 : heat capacity and entropy from 5 to 350 K and standard Gibbs energy of formation at 298.15 K / Darrell W. Osborne, Patricia A. Brletic, Henry R. Hoekstra, Howard E. Flotow // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1976. – V. 8(4). – P. 361-365.

135. Osborne, D.W. Heat capacity of α -sodium uranate (α - Na_2UO_4) from 5 to 350 K. Standard Gibbs energy of formation at 298.15 K / Darrell W Osborne, Howard E Flotow, Richard P Dallinger, Henry R Hoekstra // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1974. – V. 6(8). – P. 751-756.

136. Pagoaga, M.K. A new barium uranyl oxide hydrate mineral, protasite / M.K. Pagoaga, D.E. Appleman, J.M. Stewart // Mineralogical Magazine. 1986. V. 50. P. 125128.

137. Palache, C. Crystallography of the uranium oxides / C. Palache // American Mineralogist. 1934. V. 19. P. 309-315.

138. Piret, P. La sayrite, $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nouveau mineral; proprietes et structure crystalline / P. Piret, M. Deliens, J. Piret-Meunier, G. Germain // Bull. Mineral. 1983. V. 106. P. 299-304.
139. Piret, P. Structure cristalline de la fourmarierite, $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4\text{O}_3(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / P. Piret // Bull. Mineral. 1985. V. 108. P. 659-665.
140. Plasil, J. Crystal structure of richetite revisited: Crystallographic evidence for the presence of pentavalent uranium / Jakub Plasil // American Mineralogist. 2017. V. 102. P. 1771-1775.
141. Popa, K. Thermal properties of PbUO_4 and Pb_3UO_6 / K. Popa, O. Benes, D. Staicu, J.-C. Griveau, E. Colineau, P.E. Raison, J.-F. Vigier, G. Pagliosa, M. Sierig, O.S. Valu, J. Somers, R.J.M. Konings // Journal of Nuclear Materials. 2016. №479. P. 189-194.
142. Prins, G. Uranates (VI) in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{UO}_3$ / G. Prins, E.H.P. Cordfunke // Journal of the Less Common Metals. 1983. V. 91. P. 177-180.
143. Protas, J. La wölsendorfite, nouvelle espèce uranifère / J. Protas // Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. 1957. V. 244. P. 2942-2944.
144. Protas, J. Une nouvelle espece minerale: la compreignacite, $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ / J. Protas // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. 1964. V. 87. P. 365-371.
145. Rakshit, S.K. Specific heats of ternary oxides in the $\text{Li}-\text{U(VI)}-\text{O}$ System / S.K. Rakshit, Ram Avtar Jat, Y.P. Naik, S.C. Parida, Ziley Singh, B.K. Sen // Thermochimica Acta. 2009. V. 490. P. 60–63.
146. Read, C.M. Single crystal growth and structural characterization of ternary transition-metal uranium oxides: MnUO_4 , FeUO_4 , and NiU_2O_6 / Cory M. Read, Mark D. Smith, Hans-Conrad zur Loye // Solid State Sciences. 2014. V. 37. P. 136-143.
147. Rogova, V.P. Bauranoite and metacalcouranoite, new minerals of the hydrous uranium oxides group / V.P. Rogova, L.N. Belova, G.N. Kiziyarov, N.N. Kuznetsova // Geology Review. 1974. V. 16. P. 214-219.

148. Roof, I.P. Crystal growth of K_2UO_4 and Na_4UO_5 using hydroxide fluxes / I.P. Roof, M.D. Smith, H.-C. zur Loye // *Journal of Crystal Growth*. 2010. V. 312. P. 1240–1243.
149. Ross, C.S. Clarkeite, a new uranium mineral / C.S. Ross, E.P. Henderson, E. Posnjak // *American Mineralogist*. 1931. V. 16. P. 213-220.
150. Saad, S. Synthesis, crystal structure, infrared and electrical conductivity of the layered rubidium uranate $Rb_4U_5O_{17}$ / S. Saad, S. Obbade, C. Renard, F. Abraham // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 474. – P. 68– 72.
151. Sahu, M. Thermal expansion and heat capacity of $Gd_6UO_{12}(s)$ / Manjulata Sahu, K. Krishnan, M.K. Saxena, K.L. Ramakumar // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 482. P. 141-146.
152. Savvin, S.B. Analytical Applications of Arsenazo III. Part II: determination of thorium, uranium, protactinium, neptunium, hafnium and scandium / S.B. Savvin // *Talanta*. 1964. V. 11. P. 1-6.
153. Schindler, M. A bond-valence approach to the uranyl-oxide-hydroxy-hydrate minerals: chemical composition and occurrence / Michael Schindler, Frank C. Hawthorne // *The Canadian Mineralogist*. 2004. V. 42. P. 1601-1627.
154. Schindler, M. Dissolution of uranyl-oxide-hydroxy-hydrate minerals. I. Curite / Michael Schindler, Petre Mandaliev, Frank C. Hawthorne, Andrew Putnis // *The Canadian Mineralogist*. 2006. V. 44. P. 537-551.
155. Schindler, M. Dissolution of uranyl-oxide-hydroxy-hydrate. IV. Fourmarierite and synthetic $Pb_2(H_2O)[(UO_2)_{10}UO_{12}(OH)_6(H_2O)_2]$ / Michael Schindler, Frank C. Hawthorne // *The Canadian Mineralogist*. 2007. V. 45. P. 963-981.
156. Schoep, A. La curite, nouveau minéral radioactif / A. Schoep // *Comptes rendu de l'Académie des sciences de Paris*. 1921. V. 173. P. 1186-1187.
157. Schoep, A. La vandenbrandeite, un nouveau mineral uranifere / A. Schoep // *Ann. Musee Congo Belge, A. Ser. 1. Mineral., Tervueren (Belgique)*. 1932. V. 1. P. 22-31.

158. Schoep, A. Sur la becquerelite, nouveau minéral radioactive / A. Schoep // Acad. Sci. Paris Comptes rendus. 1922. V. 174. P. 1240.
159. Scholder, R. On lithium and sodium uranates (V) and on structural relations between the compound types Li_7AO_6 and Li_8AO_6 / R. Scholder, H. Glaeser // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1964. – V. 327. – P. 15–27.
160. Scott, J. Uranium speciation and bioavailability in aquatic systems: an overview / J. Scott, I. Markich // The Scientific World Journal. – 2002. – V. 2. – P. 707 – 729.
161. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica. – 1976. – V. 32. – P. 751-767.
162. Shukla, B. Stability of $\text{Dy}_6\text{UO}_{12}$ under high pressure and high temperature / B. Shukla, N.R. Sanjay Kumar, M. Sekar, N.V. Chandra Shekar, H. Jena, R. Asuvathraman // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 672. P. 393-396.
163. Siegel, S. The crystal structure of copper uranium tetroxide / S. Siegel, H.R. Hoekstra // Acta Crystallographica. 1968. V. 24. P. 967-970.
164. Sino, M.C.A. Solubility equilibria in the U (VI)-Ca-K-Cl- H_2O system: Transformation of schoepite into becquerelite and compreignacite / M.C.A. Sino, B. Grambow // Radiochimica Acta. 1994. V. 66–67. P. 37.
165. Smith, A.L. Thermodynamic investigation of $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ using Knudsen effusion mass spectrometry and high temperature X-ray diffraction / A.L. Smith, J.-Y. Colle, P.E. Raison, O. Benes, R.J.M. Konings // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2015. V. 90. P. 199-208.
166. Sowder, A.G. The effect of silica and phosphate on the transformation of schoepite to becquerelite and other uranyl phases / A.G. Sowder, S.B. Clark, R.A. Fjeld // Radiochimica Acta. 1996. V. 74. P. 45.
167. Sowder, A.G. The Transformation of Uranyl Oxide Hydrates: The Effect of Dehydration on Synthetic Metaschoepite and Its Alteration to Becquerelite /

A.G. Sowder, S.B. Clark, R.A. Fjeld // Environmental Science Technology. 1999. V. 33. P. 3552.

168. Tang, M. Order – to – disorder phase transformation in ion irradiated uranium – bearing delta - phase oxides $RE_6U_1O_{12}$ ($RE=Y, Gd, Ho, Yb, \text{ and } Lu$) / M. Tang, K.S. Holliday, C. Jiang, J.A. Valdez, B.P. Uberuaga, P.O. Dickerson, R.M. Dickerson, Y. Wang, K.R. Czerwinski, K.E. Sickafus // Journal of Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 844-848.

169. Taylor, J.C. The Crystal Structure of Curite / J.C. Taylor, W.L. Stuart, I. A. Mumme // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1981. V. 43(10). P. 2419-2423.

170. Toussaint, C.J. Concerning uranate formation in alkali nitrate melts / C.J. Toussaint, A. Avogadro // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 781.

171. Vaes, J.F. Six new uranium minerals from Shinkolobwe / J.F. Vaes // Annales de la Societe Geologique de Belgique (Belgium). 1947. V. 70. P. 212-225.

172. Valsami-Jones, E. Solubility of Uranium Oxide and Calcium Uranate in Water, and $Ca(OH)_2$ -bearing Solutions / Eugenia Valsami-Jones, K. Yala Ragnarsdottir // Radiochimica Acta. 1997. V. 79. P. 249-257.

173. Van den Berghe, S. XPS investigations on cesium uranates: mixed valency behaviour of uranium / S. Van den Berghe, J.P. Laval, B. Gaudreau, H. Terryn, M. Verwerft // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – V. 277. – P. 28.

174. Vochten, R.F. Transformation of chernikovite into meta-uranocircite II, $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ and study of its solubility / R.F. Vochten, L.V. Haverbeke, K.V. Springel // Mineral Magazine. 1992. V. 56. P. 367.

175. Vochten, R. Transformation of schoepite into the uranyl oxide hydrates: becquerelite, billietite and wolsendorfite / R. Vochten, L. Van Haverbeke // Mineralogy and Petrology. 1990. V. 43. P. 65-72.

176. Vochten, R. Transformation of schoepite into uranyl oxide hydrates of the bivalent cations Mg^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} / R. Vochten, L. Van Haverbeke, R. Sobry // Journal of Materials Chemistry. 1991. V. 1(4). P. 637-642.

177. Volkovich, V.A. Chemical solubility of alkali metal uranate(VI) species in molten carbonates under basic and acidic conditions / Vladimir A. Volkovich, Trevor R. Griffiths, Derek J. Fray, Robert C. Thied // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2000. V. 2. P. 3029-3035.

178. Volkovich, V.A. Solubilities and solubilisation enthalpies of alkali metal uranates(VI) in carbonate melts / Vladimir A. Volkovich, Trevor R. Griffiths, Derek J. Fray, Robert C. Thied // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999. V. 1. P. 3297-3302.

179. Wamser, C. A. The constitution of the uranates of sodium / C. A. Wamser, J. Belle, E. Bernsohn, B. Williamson // *Journal of the American Chemical Society*. 1952. V. 74 (4). P. 1020.

180. Wherry, E.T. Poitevin, E. New species / E.T. Wherry // *American Mineralogist*. 1922. V. 7. P. 128-129.

181. Yagoubi, S. Crystal structures of $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ and $\text{Rb}_8\text{U}_9\text{O}_{31}$, a new layered rubidium urinate / S. Yagoubi, S. Obbade, C. Dion, F. Abraham // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V.178. P. 3218–3232.

182. Yamashita, T. The Crystal Structures of α - and β - CdUO_4 / T. Yamashita, T. Fujino, N. Masaki, H. Tagawa // *Journal of Solid State Chemistry* 1981. V. 37. P. 133-139.

183. Young, A.P. Nickel Orthouronate: High-Pressure Synthesis / A.P. Young // *Science*. 1966. V. 153. P. 1380-1381.

184. Zachariasen, W.H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXII. On the crystal chemistry of uranyl compounds and related compounds of transuranic elements / W.H. Zachariasen // *Acta Crystallographica* 1954. V. 7. P. 795–801.