

УДК 546.04

Исследование гетерогенных равновесий в насыщенных водных растворах ураногерманатов ряда $A^{III}(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$ ($A^{III} - La-Lu, Y$)

Захарычева Н.С.

The investigation of the heterogeneous equilibrium in the saturated aqueous solutions of uranyl germanates with general formula of $A^{III}(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$ ($A^{III} - La-Lu, Y$)

Zakharycheva N.S.

Ураногерманаты принадлежат к обширному классу ураносодержащих соединений с общей формулой $A^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$, где A^k – одно-, двух- и трехвалентные элементы, An – PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , $HSiO_4^{3-}$, $HGeO_4^{3-}$. Германиевые производные гораздо менее изучены по сравнению с остальными соединениями данного класса соединений, что связано с рассеянностью германия в земной коре и отсутствием минеральных образований. Интерес к исследованию ураногерманатов вызван, прежде всего, присутствием в их структуре U (VI), а сведения об их структуре и состоянии в водных растворах важны для систематизации имеющихся данных о труднорастворимых соединениях урана, а также установления влияния структурообразующих элементов на химическую устойчивость $A^k(UO_2An)_k \cdot nH_2O$.

В данной работе представлены результаты исследования состояния ураногерманатов ряда $A^{III}(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$ ($A^{III} - La-Lu, Y$) в водных растворах в интервале pH от 0 до 14. Установлены интервалы кислотности, в которых соединения сохраняют свой состав и строение, идентифицированы продукты конверсии ураногерманатов, определена растворимость $A^{II}(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$. С помощью аппарата равновесной термодинамики проведено полное количественное описание физико-химических процессов в системах «водный раствор — донная фаза», позволяющее моделировать поведение указанных соединений урана в различных условиях.

Проведенные исследования показали, что наиболее существенное влияние на гидролитическую устойчивость соединений данного ряда оказывает кислотность водного раствора. Ураногерманаты, в целом, устойчивы к воздействию водных растворов и сохраняют свою структуру в широком интервале кислотности от pH 3 до 12. Деструкция $A^{III}(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$ происходит в кислых средах при $pH < 3$ с образованием оксида германия. В щелочных средах при pH 12 структура соединений также начинает разрушаться из-за образования менее растворимых гидроксидов редкоземельных элементов и в сильно щелочных средах они полностью конвертируют в $A^{III}(OH)_3$. Уран при этом остается в твердой фазе в виде полиуранатов. Образование труднорастворимых соединений вторичного происхождения, таких как GeO_2 , $A^{III}(OH)_3$, полиуранаты, установлено сопоставлением рентгенограмм донных фаз, прокаленных при температуре 1000 °C, с набором рентгеновских максимумов отражения соответствующих соединений.

Растворимость $A^{III}(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$ изменяется на несколько порядков от 10^{-7} М в нейтральных и слабощелочных растворах до 10^{-3} М в кислых и сильно щелочных средах. В целом устойчивость ураногерманатов трехвалентных элементов возрастает в ряду от производных La к производным Gd и далее изменяется незначительно, что обусловлено структурным подобием исследуемых соединений и близостью свойств межслоевых атомов A^{III} .

На основании экспериментальных данных для исследованных соединений урана разработаны количественные физико-химические описания, характеризующие состояние системы «кристаллическая фаза $A^{III}(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$ – водный раствор» и учитывающие как гетерогенный процесс растворения, так и гомогенные равновесия, в которых уран (VI), германий (IV) и А (III) участвуют в виде различных ионно-молекулярных форм. С использованием предложенного описания по данным о растворимости ураногерманатов редкоземельных элементов в воде рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций растворения. Величины констант всех исследуемых ураногерманатов различаются менее чем на три порядка. Полученные константы равновесия реакций растворения

использованы для расчета функций Гиббса образования исследуемых соединений. В рамках предложенного физико-химического описания рассчитаны кривые растворимости, построены диаграммы состояния урана (VI), германия (IV) и элементов А (III) в растворах и равновесных твердых фазах. Расчетные диаграммы позволили оценить состав насыщенных водных растворов труднорастворимых соединений $A^{III}(HGeUO_6)_3 \cdot 8H_2O$, выяснить химизм процессов растворения ураногерманатов, а также объяснить некоторые особенности исследуемых гетерогенных систем.

Рентгенографический и рентгенофлуоресцентный анализ донных фаз, анализ водных растворов выполнены на приборах фирмы *SHIMADZU*.

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2016 г.

Захарычева Наталья Сергеевна – к.х.н., м.н.с. лаборатории хроматографии, НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия. E-mail: nszakh@rambler.ru

Zakharycheva Natalia Sergeevna – PhD, Research Institute for Chemistry of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russia. E-mail: nszakh@rambler.ru