

На правах рукописи

РГБ ОД

13 ОКТ 2000

Нипрук Оксана Валентиновна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ УРАНОВАНАДАТОВ**

02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород, 2000

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Гурьев И.А.,
доктор химических наук, профессор Черноуков Н.Г.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Карякин Н.В.,
доктор химических наук, профессор Дудоров В.В.

Ведущая организация:

кафедра аналитической химии Нижегородского государственного технического университета.

Защита состоится " 19 " октября 2000 г. в 10 час.
на заседании специализированного совета Д 063.77.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (603023, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2, ННГУ, химический факультет).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета.

Автореферат разослан " 11 " сентября 2000 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук, доцент



Лизунова Г.М

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Полувековое использование урана в атомной энергетике привело к извлечению из земных недр миллионов тонн радиоактивных руд и накоплению большого количества радиоактивных отходов. Присутствие урана в значительных и даже преобладающих количествах прослеживается на различных стадиях технологических процессов ядерного энергетического комплекса: от переработки урановой руды до иммобилизации отработанного ядерного топлива. В этой связи миграция урана техногенного происхождения в окружающей среде, включение его в различные природные, в том числе и биологические цепи, поиск новых химических форм связывания с целью изоляции урана от среды обитания человека делают исследование различных соединений урана весьма важным и актуальным.

Уранованадаты различных элементов относятся к обширному классу соединений с общей формулой $A^k(V^VUO_6)_x \cdot nH_2O$, где A^k - s-, p-, d-элементы, V^V - элементы V группы периодической системы Д.И. Менделеева. Многие представители этого ряда соединений являются синтетическими аналогами природных минералов и могут быть одной из форм связывания урана в окружающей среде. Кроме того, эти соединения обладают значительной химической и термической устойчивостью и рассматриваются как перспективные матрицы для иммобилизации радионуклидов. В связи с этим изучение уранованадатов различных элементов представляет несомненный научный и практический интерес.

К моменту выполнения настоящей работы изучению свойств уранованадатов s-, p- и d-элементов посвящено значительное количество публикаций. Однако они относятся к разработке методов синтеза, структурному и функциональному анализу, определению термодинамических функций. Растворимость этих соединений, позволяющая судить об их гидролитической и химической устойчивости, практически не изучена и известна только для уранованадатов калия и кальция. Следует отметить, что такие сведения особенно важны в связи с необходимостью удержания урана от свободной миграции в окружающей среде при комплексной переработке уранового минерального сырья и радиоактивных отходов.

В связи с изложенным изучение гетерогенных равновесий уранованадатов различных элементов в водных растворах является актуальным.

Цель данной работы заключалась в исследовании гетерогенных равновесий уранованадатов щелочных, щелочноземельных и 3d-переходных металлов в водных растворах.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- разработка методик анализа, позволяющих определить содержание урана(VI), ванадия(V) и элементов A^k в насыщенных водных растворах соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ в широком диапазоне концентраций;
- изучение концентрационных зависимостей ванадия, урана и других элементов в водных растворах над осадком кристаллических уранованадатов общей формулы $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ (A^k - H, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Pb) при различном анионном фоне и кислотности среды;
- построение на основании экспериментальных данных количественной модели системы "уранованадат - раствор" с использованием аппарата равновесной термодинамики;
- расчет произведений растворимости и термодинамических функций соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$;
- применение разработанной модели для описания гетерогенных ванадий(V)- и уран(VI)-содержащих водно-солевых систем, представляющих интерес для различных проблем ядерной энергетики, в широком интервале изменения таких факторов, как pH и солевой состав раствора, содержание CO_2 и т.д.

Научная новизна работы. Проведено детальное изучение гетерогенных равновесий с участием уранованадатов s-, p- и 3d-элементов. Получены экспериментальные данные о растворимости уранованадатов щелочных (натрия, калия, рубидия, цезия), щелочноземельных (магния, кальция, стронция, бария), 3d-переходных (кобальта, никеля, меди) элементов, а также уранованадатов таллия, свинца и уранованадиевой кислоты в водных растворах. Исследовано влияние кислотности среды (pH 1-7) и природы кислоты (хлорная, азотная, соляная, серная) на растворимость этих соединений. Выявлено влияние вида атома A^k и количества кристаллизационной воды на гидролитическую устойчивость уранованадатов. Установлено, что при контакте кристаллогидратов с кислыми растворами происходит образование нового компонента твердой фазы, в результате чего наблюдается неконгруэнтное растворение этих соединений. В таких уранованадатах природа атома A^k не оказывает влияния на величину растворимости. Растворение безводных соединений происходит в строгих мольных соотношениях и растворимость в значительной степени зависит от вида атома A^k .

Описаны равновесия, устанавливающиеся в системе "раствор - осадок" при растворении уранованадатов. На основании этого предложена схема расчета

констант растворения и рассчитаны величины произведений растворимости (ПР) четырнадцать соединений.

Предлагаемый способ описания системы " $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ - водный раствор", и полученные значения ПР позволяют проводить моделирование процессов, происходящих в этой системе, при постоянных изобаро-изотермических условиях. Расчетным методом показано влияние кислотности (рН 1-12); анионного состава раствора (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) и углекислого газа атмосферы на растворимость уранованадатов s-, p- и 3d-элементов. Полученные результаты позволяют оценить устойчивость соединений урана в условиях, близких к природным.

В работе предложен способ определения функций Гиббса образования уранованадатов щелочных, щелочноземельных и 3d-переходных элементов по данным об их растворимости. Впервые получены функции Гиббса образования уранованадатов таллия, бария, кобальта, никеля, меди, свинца.

Исследованы условия комплексообразования ванадия(V) с ксиленоловым оранжевым и сформулирована методика фотометрического определения элемента, а также способ повышения ее селективности. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения условной константы устойчивости и молярного коэффициента светопоглощения образующегося комплекса. Предложен оригинальный способ концентрирования никеля(II), который позволяет снизить в несколько раз предел обнаружения при его определении фотометрическим методом.

Практическое значение работы. Уранованадаты s-, p- и 3d-элементов – распространенные объекты изучения в геохимии урана. Это определяет практическую значимость исследований.

Предложенный в работе способ описания гетерогенной системы и полученные значения ПР дают возможность прогнозировать устойчивость соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ в природных условиях. Полученные сведения о поведении уранованадатов щелочных, щелочноземельных и 3d-переходных элементов в водных растворах могут быть использованы при решении различных экологических и радиохимических задач: при переработке урансодержащих отходов ядерно-топливного цикла и прогнозировании миграции урана естественного и техногенного происхождения в окружающей среде, в разработке процессов извлечения урана из природного сырья и др.

Фотометрические методики, предложенные в работе, позволяют определять уран(VI), ванадий(V), магний(II), кобальт(II), никель(II) и медь(II) в

водных растворах при их совместном присутствии. Эти методики могут быть использованы как для анализа объектов окружающей среды, так и в учебных целях: в спецкурсах по фотометрическим методам исследования веществ и методам концентрирования и подготовки пробы к анализу.

Предложенный в работе расчетный метод определения функций Гиббса образования уранованадатов различных элементов рекомендуется к использованию наряду с калориметрическим. Реализация этого метода не требует специального оборудования. Величины ПР и функции Гиббса образования исследуемых соединений, рассчитанные на основании экспериментальных данных, могут быть включены в соответствующие справочники.

Апробация работы. Результаты экспериментальных исследований и расчетов опубликованы в 6 научных статьях в Журнале аналитической химии, Журнале общей химии, Радиохимии, и доложены на 4 научных конференциях, семинарах и совещаниях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа включает введение, главу, содержащую литературный обзор, главу с изложением экспериментальных методик, используемых реактивов, материалов, приборов и оборудования, главу с обсуждением экспериментальных данных, заключение, выводы, библиографию и приложения. Диссертация содержит 138 страниц машинописного текста, включает 20 рисунков, 18 таблиц. Список цитированной литературы включает 105 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, указаны защищаемые положения.

ГЛАВА 1. Литературный обзор.

В этой главе диссертации представлен обзор литературных публикаций, касающихся исследования гетерогенных равновесий природных соединений урана и ванадия в водных растворах. В ней также рассматриваются способы получения и свойства уранованадатов различных элементов, обсуждаются возможные методы определения малых количеств урана(VI), ванадия(V) и элементов A^k .

Растворимость соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$, позволяющая прогнозировать механизмы структурообразования в растворах, практически не изучена и известна только для двух наиболее распространенных в природе производных - урано-

ванадатов калия и кальция. Важно отметить, что во всех работах растворимость соединений определялась только в кислых средах и не изучено поведение соединений в нейтральных растворах, что представляет особый интерес для решения задач экологического плана. Кроме того, данные разных авторов плохо согласуются между собой и нет возможности оценить их достоверность, так как во многих публикациях не указаны условия проведения эксперимента.

Для исследования состояния уранованадатов в водных растворах требуются высокочувствительные методы определения элементов, образующих структуру этих соединений. Наиболее подходящими для этих целей являются фотометрические методы. Анализ литературных данных показывает, что существует большое разнообразие реагентов, позволяющих определять уран(VI), ванадий(V) и элементы A^k в широком диапазоне концентраций. Поэтому для решения поставленной задачи необходим выбор приемлемых реагентов и адаптация существующих методик применительно к исследуемым объектам.

Для оценки гетерогенных равновесий в широком диапазоне кислотности среды и солевого фона необходимо учитывать не только общую растворимость твердой фазы, но и соотношение между различными ионными формами урана и ванадия непосредственно в водном растворе. Имеющиеся в литературе модельные представления не только далеки от совершенства, но и относятся лишь к весьма ограниченному числу соединений урана. Для получения полной и максимально приближенной к действительности информации о растворимости уранованадатов различных металлов в водных средах необходима систематизация всех имеющихся в литературе данных по ионным равновесиям урана и ванадия, что позволит выработать наиболее универсальную модель расчета, лучшим образом характеризующую состояние реальной системы.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.

В этой главе изложена общая схема проведения эксперимента и представлены методики анализа водных растворов на содержание урана(VI), ванадия(V) и элементов A^k , которые использовались для определения растворимости соединений $A^k(VUO_6)_x \cdot nH_2O$ в водных растворах. Объекты исследования синтезировали двумя способами. Уранованадаты щелочных элементов и бария были получены высокотемпературной твердофазной реакцией из нитрата уранила, оксида ванадия(V) и нитратов соответствующих щелочных элементов. Производные щелочноземельных и 3d-переходных элементов синтезировали методом ионного обмена, в качестве ионообменной матрицы использовали уранованадиевую ки-

слоту $\text{H}_2\text{VO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Элементный состав уранованадатов определяли с помощью фотометрических методик после растворения соединений в 1М HCl . Фазовую индивидуальность соединений устанавливали методом рентгеновской дифрактометрии.

Все результаты, представленные в диссертации, обработаны с использованием методов математической статистики, которые описаны в одном из разделов экспериментальной части.

ГЛАВА 3. Результаты и их обсуждение.

Данная глава диссертационной работы состоит из четырех разделов и в ней содержатся результаты комплексного исследования гетерогенных равновесий в водных растворах соединений $\text{A}^k(\text{VVO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где A^k - H, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb.

3.1. Методы определения урана, ванадия и элементов A^k в водных растворах соединений $\text{A}^k(\text{VVO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Известные в литературе методики определения урана(VI), ванадия(V), щелочных, щелочноземельных и 3d-переходных элементов в водных растворах были переработаны, модифицированы и адаптированы к малым концентрациям и условиям их совместного присутствия, что позволило определить растворимость уранованадатов в водных растворах. Условия определения и характеристики методик представлены в таблице 1.

Для определения ванадия существует много реагентов, однако, большинство методик основано на способности ванадия окислять органические реагенты с образованием окрашенных соединений и характеризуются плохой воспроизводимостью. Поэтому основная задача состояла в разработке методики определения ванадия. Анализ насыщенных водных растворов исследуемых соединений на содержание ванадия предложено проводить с помощью красителя ряда флаксонов - ксиленолового оранжевого. Оптимальными для определения являются pH 4 и длина волны 585 нм. Ванадий в этих условиях образует с ксиленоловым оранжевым комплекс состава 1:1. Условный молярный коэффициент светопоглощения и условная константа образования этого комплекса, рассчитанные по кривой насыщения и с использованием метода изомолярных серий, представлены в табл. 2.

Определению ванадия по реакции с ксиленоловым оранжевым мешают 3d-переходные элементы, поэтому предложено предварительно удалять их из раствора соосаждением на гидроксиде магния. Правильность результатов, получае-

мых с помощью предложенной методики, подтверждена потенциметрическим титрованием раствором соли Мора. Результаты анализа модельных растворов представлены в табл. 3.

Таблица 1.

Характеристика методик определения элементов
(n = 15, P = 0.95).

определяемый элемент	реагент	условия определения	уравнение калибровочного графика*	предел обнаружения, моль/л
уран	арсеназо III	уран(VI), pH 3	$A=(6.3\pm 0.1)\cdot 10^4 C$	$1\cdot 10^{-7}$
		уран(IV), конц. HCl	$A=(4.0\pm 0.1)\cdot 10^5 C$	$2\cdot 10^{-8}$
		предварительное соосаждение на $Mg_3(PO_4)_2$	$A=(0.8\pm 0.02)\cdot 10^6 C$	$1\cdot 10^{-9}$
ванадий	кислородно-оранжевый	pH 4	$A=(6.2\pm 0.1)\cdot 10^4 C - (0.11\pm 0.01)$	$4\cdot 10^{-7}$
магний	тимолфталеин	pH 10	$A=(2.2\pm 0.1)\cdot 10^4 C$	$5\cdot 10^{-7}$
кобальт	нитрозо-R-соль	pH 5.5	$A=(2.5\pm 0.1)\cdot 10^4 C$	$3\cdot 10^{-7}$
никель	диметиламинооксим	в щелочной среде + $Na_2S_2O_3$, предварительное концентрирование ан $Mg(OH)_2$	$A=(3.5\pm 0.1)\cdot 10^4 C$ $A=(2.0\pm 0.1)\cdot 10^5 C$	$3\cdot 10^{-7}$ $7\cdot 10^{-8}$
месь	диэтилдитиокарбамат	экстрагент - этилацетат	$A=(5.0\pm 0.1)\cdot 10^4 C$	$3\cdot 10^{-7}$

A - оптическая плотность раствора;

C - концентрация, моль/л.

Для определения содержания 3d-переходных элементов при концентрациях менее $1\cdot 10^{-5}$ моль/л предложено проводить предварительное концентрирование соосаждением на гидроксиде магния. Гидроксид магния в качестве коллектора выбран не случайно. Он не амфотерен как гидроксид алюминия, не аморфен как гидроксид железа и дешев в отличие от гидроксида лантана. Важным

моментом является достижение полноты извлечения. Так, например, уже при однократном соосаждении из раствора извлекается около 98% никеля. Для последующего определения никель экстрагируют непосредственно из осадка в виде диметилглиоксимата и оценивают его содержание по величине оптической плотности.

Таблица 2.

Характеристики комплекса ванадия(V) с ксиленоловым оранжевым

	метод насыщения	метод изомолярных серий
ϵ'_k	$2.4 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$
β_k	$2.5 \cdot 10^7$	$5.6 \cdot 10^7$

Таблица 3.

Результаты определение ванадия(V) в модельных водных растворах (n=5, P=0.95)

введено, мг	найдено, мг			
	титриметрический метод	S_r	фотометрический метод	S_r
7.7	7.7 ± 0.2	0.02	7.6 ± 0.4	0.04
15.3	15.2 ± 0.4	0.02	15.7 ± 0.8	0.04
23.0	23.0 ± 0.4	0.02	22.7 ± 0.9	0.03
32.1	32.2 ± 0.6	0.015	31 ± 1	0.03
36.7	36.7 ± 0.6	0.015	37 ± 1	0.03

3.2. Исследование растворимости соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ в водных растворах.

Следующим этапом работы было определение растворимости уранованадатов в различных условиях. Для определения растворимости соединений навеску вещества заливали водным раствором кислоты или бидистиллированной водой. После установления равновесия в системе раствор отделяли от осадка центрифугированием и анализировали на содержание соответствующих элементов. Равновесие в системе "уранованадат - водный раствор" при периодическом перемешивании устанавливается в течение 35-40 суток. При постоянном перемешивании время сокращается до 5-7 суток. Однако в последнем случае возникают трудности при отборе пробы из-за образования мелкодисперсного осадка. По этой причине эксперимент проводили при периодическом перемешивании.

Концентрация урана, ванадия и элементов A^k в водных растворах, находящихся в равновесии с уранованадатами щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных элементов, а также таллия, свинца и уранованадиевой кислоты пред-

ставлены в табл. 4. Из таблицы видно, что растворимость всех соединений независимо от вида элемента A^k уменьшается с увеличением pH раствора в интервале pH 1-7. Обращает на себя внимание различие в поведении уранованадатов, не содержащих в своей структуре кристаллизационной воды, от поведения кристаллогидратов. Производные калия, рубидия, цезия и таллия растворяются конгруэнтно, о чем свидетельствует равенство концентраций урана и ванадия в их насыщенных водных растворах. Этот факт подтверждается не только согласованностью данных определения урана и ванадия, но и их близостью с полученными значениями суммарной концентрации растворенных веществ, установленной выпариванием досуха насыщенных растворов $\{(5.70 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$ моль/л для $KVUO_6$, $(2.49 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$ моль/л для $RbVUO_6$ и $(1.17 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$ моль/л для $CsVUO_6$ при растворении в 0.01 М HCl}. Продуктом упаривания растворов, контактировавших с осадком, по данным рентгенофазового анализа (РФА) являются соединения A^lVUO_6 . Это еще раз подтверждает, что при растворении производных калия, рубидия, цезия и таллия уран, ванадий и элемент A^l переходят в раствор в строго эквимольных соотношениях. При растворении кристаллогидратов в кислых растворах концентрация урана всегда выше, чем ванадия. В некоторых случаях эта разница достигает порядка или даже двух. Неконгруэнтное растворение кристаллогидратов с физико-химических позиций может быть объяснено образованием в системе "уранованадат - водный раствор" еще одной твердой фазы, обогащенной ванадием. Таковой, например, может являться гидратированный оксид ванадия, растворимость которого в кислых растворах соизмерима с растворимостью уранованадатов, образующих кристаллогидраты. Экспериментально это заключение подтверждается результатами химического анализа осадка и наличием на его рентгенограмме "гало" от аморфной фазы гидратированного оксида ванадия на малых углах. При упаривании раствора, находившегося в равновесии с уранованадатовым натрием, по данным РФА образуется фаза $Na_2U_2O_7$, т.е. содержание ванадия в растворе существенно ниже концентрации урана, и $C_A \sim C_U$, что опять же подтверждает наше предположение. Особое поведение кристаллогидратов с точки зрения их структуры можно трактовать как факт, вызванный меньшей устойчивостью кристаллической структуры этих соединений. Об этом, собственно, свидетельствует и образование ими кристаллогидратов, в которых молекулы воды выполняют стабилизирующую роль, снимая напряжение химических связей существующее в безводных соединениях. При сравнении растворимости всех соединений при близких значениях pH опять-таки наблюдается различие в поведении безводных и гидратированных фаз. Величина растворимости

Таблица 4

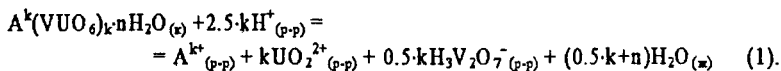
Концентрации урана(VI), ванадия(V) и элемента A^k (моль/л) в насыщенных водных растворах соединений $A^k(VUO_6) \cdot nH_2O$

Сист. М	A^k , п	H, 2	Na, 2	K, 0	Rb, 0	Cs, 0	Tl, 0	Mg, 5	Ca, 8	Sr, 5	Ba, 5	Co, 4	Ni, 4	Cu, 9	Pb, 5
1·10 ⁻¹	pH	1.4	1.5	1.4	1.25	1.3	1.3	1.4	1.35	1.35	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5 (HClO ₄)
	$C_U \cdot 10^3$	6.2±0.3	12.6±0.2	9.0±0.2	4.0±0.1	1.10±0.05	0.71±0.02	6.7±0.9	3.3±0.4	4.5±0.1	4.5±0.2	6.2±0.6	7.7±0.8	6.3±0.6	4.6±0.2
	$C_V \cdot 10^3$	6.0±0.3	6.5±0.3	8.5±0.4	3.6±0.2	1.20±0.07	0.67±0.04	8.2±0.7	5.2±0.3	5.2±0.3	4.7±0.3	8.5±0.1	7.0±0.2	7.0±0.1	5.7±0.1
	$C_A \cdot 10^3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.4±0.2	4.1±0.7	3.0±0.2	-
1·10 ⁻²	pH	2.9	2.75	2.25	2.2	2.2	2.2	2.55	2.6	2.35	2.8	2.7	2.85	2.7	2.95 (HClO ₄)
	$C_U \cdot 10^3$	13.1±0.5	16.2±0.5	6.4±0.4	2.5±0.1	1.11±0.03	0.80±0.04	18.1±0.8	13.0±0.4	13.0±0.3	4.1±0.1	8.1±0.2	13.0±0.5	8.1±0.2	4.4±0.2
	$C_V \cdot 10^3$	3.3±0.1	1.21±0.05	5.7±0.2	2.2±0.1	1.21±0.06	0.44±0.03	0.72±0.02	2.7±0.1	2.7±0.1	5.5±0.2	5.0±0.2	5.0±0.2	4.1±0.2	3.6±0.2
	$C_A \cdot 10^3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.9±0.3	9.6±0.7	4.2±0.3	-
1·10 ⁻³	pH	-	-	-	3.6	3.95	-	3.8	3.7	3.4	-	3.6	-	3.6	3.2 (HClO ₄)
	$C_U \cdot 10^3$	-	-	-	4.1±0.2	8.9±0.2	-	14.3±0.5	7.3±0.3	5.8±0.1	-	16.2±0.6	-	15.4±0.5	17.6±0.6
	$C_V \cdot 10^3$	-	-	-	-	-	-	-	3.5±0.2	-	-	-	-	-	-
	$C_A \cdot 10^3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1±0.5	-	9.7±0.3	-
1·10 ⁻⁴	pH	-	7.4	4.8	5.2	4.6	4.7	4.4	4.1	4.0	-	-	4.3	-	4.35 (HClO ₄)
	$C_U \cdot 10^4$	-	14.3±0.5	19.2±0.5	1.7±0.1	2.5±0.1	0.80±0.04	5.2±0.2	7.6±0.3	5.7±0.2	-	-	2.9±0.1	-	6.5±0.2
	$C_A \cdot 10^4$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4±0.4	-	-
0 вода	pH	4.66	7.6	7.2	6.9	6.8	6.1	5.7	4.35	4.7	5.4	-	-	-	5.55
	$C_U \cdot 10^7$	190±10	31.8±0.8	6.0±0.2	0.80±0.03	0.55±0.02	0.32±0.01	20±1	63±2	44±1	2.1±0.1	-	-	-	24±1

падает в ряду производных калия - рубидия - цезия - таллия, т.е. с увеличением радиуса атома A^k . Подобный вид зависимости для соединений - структурных аналогов свидетельствует об увеличении прочности их кристаллической структуры в указанном ряду, что полностью согласуется с ранее полученными данными. В отличие от уранованадатов калия, рубидия, цезия и таллия в случае кристаллогидратов не прослеживается четкой зависимости растворимости от природы элемента A^{II} . Если в сильнокислых растворах еще можно наблюдать тенденцию к уменьшению растворимости с увеличением радиуса атома A^k для соединений с одинаковым гидратным числом, то в нейтральных растворах она отсутствует. Растворимость всех соединений в бидистиллированной воде находится приблизительно на одном уровне концентраций.

3.3. Количественная физико-химическая модель для описания состояния системы "уранованадат - водный раствор".

Важным этапом является создание количественной модели поведения системы "уранованадат - водный раствор". Для этого по данным о растворимости уранованадатов в кислых растворах нами были рассчитаны константы растворения исследуемых соединений. Переход труднорастворимой соли в раствор можно отобразить разными реакциями. Разность любых двух реакций растворения одного и того же вещества - это гомогенная реакция, описывающая равновесие между продуктами растворения. Так как равновесия между различными ионно-молекулярными формами урана, ванадия и элементов A^{k+} устанавливаются быстро, то не существует разумных доводов в пользу правильности одной из форм реакции растворения и неправильности другой. Процесс растворения уранованадатов в кислых средах мы сочли целесообразным представить следующей реакцией:



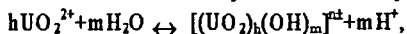
Так как в ней фигурируют ионные формы урана, ванадия и элемента A^k , имеющие наибольшую концентрацию в рассматриваемой области, то она, на наш взгляд, в большей мере отображает химизм протекающих процессов. В этом случае константа растворения определяется следующим соотношением:

$$K_s = [a(A^{k+})] \cdot [a(UO_2^{2+})]^k \cdot [a(H_3V_2O_7^-)]^{0.5 \cdot k} \cdot [a(H_2O)]^{(0.5 \cdot k + n)} \quad (1')$$

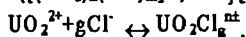
Формы существования урана(VI), ванадия(V), щелочноземельных и 3d-переходных элементов в водных растворах

элемент	форма существования в растворе
уран	UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2^0$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3OH^{3+}$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$, UO_2Cl^+ , $UO_2Cl_2^0$, $UO_2SO_4^0$, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, $UO_2(SO_4)_3^{4-}$, $UO_2CO_3^0$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$
ванадий	VO_2^+ , H_3VO_4 , $H_2VO_4^-$, HVO_4^{2-} , VO_4^{3-} , HVO_3 , VO_3 , $H_4V_2O_7^0$, $H_3V_2O_7^-$, $HV_2O_7^{3-}$, $V_2O_7^{4-}$, $H_6V_{10}O_{28}^0$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, VO_2Cl^0 , $VO_2SO_4^-$
магний	Mg^{2+} , $MgOH^+$, $Mg(OH)_2^0$, Mg_2OH^{3+} , $Mg_4OH_4^{4+}$, $MgCl^+$
кальций	Ca^{2+} , $Ca(OH)_2^0$
стронций	Sr^{2+} , $Sr(OH)_2^0$
барий	Ba^{2+} , $BaOH^+$, $Ba(OH)_2^0$
кобальт	Co^{2+} , $CoOH^+$, $Co(OH)_2^0$, $CoCl^+$, $CoCl_2^0$
никель	Ni^{2+} , $NiOH^+$, $Ni(OH)_2^0$, $NiCl^+$, $NiCl_2^0$
медь	Cu^{2+} , $CuOH^+$, $Cu(OH)_2^0$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^{2-}$, $CuCl^+$, $CuCl_2^0$
свинец	Pb^{2+} , $Pb(OH)_2^0$, $Pb(OH)_3^-$, $HPbO_2^-$, $PbCl^+$, $PbCl_2^0$, $PbCl_3^-$

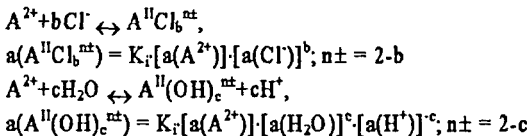
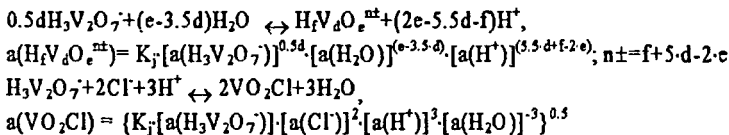
При расчете активностей соответствующих ионных форм учитывали, что уран в водном растворе присутствует не только в виде уранил-иона, но также в виде гидроксо- и хлор- комплексов. Ванадий существует в виде иона VO_2^+ , ортованадиевой, метаванадиевой, пированадиевой, декаванадиевой кислот, а также в виде их диссоциатов и хлоркомплекса. Щелочноземельные и 3d-переходные элементы в водных растворах также существуют в виде нескольких ионных и молекулярных форм, представленных в табл.5. По многочисленным литературным данным это наиболее вероятные формы существования элементов в водных растворах. С учетом этого были получены уравнения (2-4), которые устанавливают связь между суммарной или аналитической концентрацией урана, ванадия и элемента A^k и активностями соответствующих ионных форм.



$$a([(UO_2)_h(OH)_m]^{n+}) = K_j [a(UO_2^{2+})]^h [a(H_2O)]^m [a(H^+)]^{m-n}, n \pm = 2h - m.$$



$$a(UO_2Cl_g^{n\pm}) = K_k [a(UO_2^{2+})] \cdot [a(Cl^-)]^g, n \pm = 2 - g$$



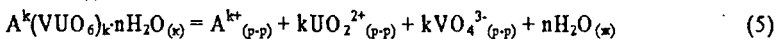
$$C_U = [a(UO_2^{2+})] \{[\gamma_2]^{-1} + \sum K_f [a(UO_2^{2+})] \cdot [a(Cl^-)]^f \cdot [\gamma_{nt}]^{-1}\} + \sum v_k K_f [a(UO_2^{2+})]^{v_k} \cdot [a(H_2O)]^{m_k} \cdot [a(H^+)]^{m_k} \cdot [\gamma_{nt}]^{-1} \quad (2)$$

$$C_V = [a(H_3V_2O_7)] \{[\gamma_1]^{-1} + \{K_f [a(H_3V_2O_7)] \cdot [a(Cl^-)]^2 \cdot [a(H^+)]^3 \cdot [a(H_2O)]^{-3}\}^{0.5} + \sum v_j K_f [a(H_3V_2O_7)]^{v_j} \cdot [a(H_2O)]^{(e-3.5d)} \cdot [a(H^+)]^{(5.5d+f-2e)} \cdot [\gamma_{nt}]^{-1}\} \quad (3)$$

$$C_A = [a(A^{2+})] \{[\gamma_2]^{-1} + \sum K_f [a(A^{2+})] \cdot [a(Cl^-)]^b \cdot [\gamma_{nt}]^{-1}\} + \sum K_f [a(A^{2+})] \cdot [a(H_2O)]^c \cdot [a(H^+)]^{-c} \cdot [\gamma_{nt}]^{-1} \quad (4)$$

где v_k и v_j - число атомов урана и ванадия в формульной единице,
 γ_{nt} - коэффициент активности ионов с зарядом $n\pm$.

Решая эти уравнения для заданных значений pH, концентрации хлорид-ионов, а также концентраций урана, ванадия и элемента A^k , определенных экспериментально, находили активности интересующих нас ионных форм и далее по уравнению (1') рассчитывали константы растворения. Показатели этих констант приведены в табл. 6. Следует отметить, что практический интерес представляет другая форма записи процесса растворения, а именно, в виде уравнения (5), так как константа этой гетерогенной реакции может рассматриваться как произведение растворимости, величиной которой принято характеризовать труднорастворимые соединения.



$$PP = [a(A^{k+})] \cdot [a(UO_2^{2+})]^k \cdot [a(VO_4^{3-})]^k \cdot [a(H_2O)]^n \quad (5')$$

Поэтому также были рассчитаны константы равновесия этой реакции и показатели PP приведены в табл. 6.

Рассмотренная совокупность равновесий, включающая некоторую гетерогенную реакцию перехода уранованадата в раствор, а также гомогенные реакции между различными ионными и молекулярными формами урана, ванадия и элемента A^k , позволяет в полной мере описать систему " $A^k(VUO_6)_k n H_2O$ - водный

раствор". Для проверки правильности предлагаемой модели описания поведения гетерогенной системы расчетные значения ПР уранованадатов были использованы для вычисления их функций Гиббса образования $\Delta_f G^0$ по следующим формулам:

$$\Delta_f G^0(298) = -R \cdot T \cdot \ln \text{ПР};$$

$$\Delta_f G^0(298, A^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}, \kappa) = \Delta_f G^0(298, A^{k^*}, \text{p-p}) + k \cdot \Delta_f G^0(298, \text{UO}_2^{2+}, \text{p-p}) + k \cdot \Delta_f G^0(298, \text{VO}_4^{3-}, \text{p-p}) + n \Delta_f G^0(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_f G^0(298);$$

где: $\Delta_f G^0(298)$ - функция Гиббса реакции растворения;

R - универсальная газовая постоянная (8.314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹);

T - температура, (298 K);

$\Delta_f G^0_i$ - функции Гиббса образования соответствующих ионов и молекул.

Таблица 6

Константы растворения и функции Гиббса образования соединений $A^k(\text{VUO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(n = 5; P = 0.95)

соединения	pK _s	pПР	-Δ _f G ⁰ , кДж/моль	
			расчетные значения	литературные данные
HVUO ₆ ·2H ₂ O	0.03±0.01	29.2±0.3	2489±9	2477±6
NaVUO ₆ ·2H ₂ O	1.5±0.1	30.4±0.2	2749±17	2758±7
KVUO ₆	2.9±0.1	31.8±0.1	2305±6	2289±9
RbVUO ₆	4.4±0.1	33.3±0.1	2314±9	2298±14
CsVUO ₆	6.0±0.4	34.8±0.3	2329±17	2317±14
TlVUO ₆	7.1±0.6	36.0±0.3	2073±18	-
Mg(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	1.0±0.2	58.6±0.2	5654±18	5660±10
Ca(VUO ₆) ₂ ·8H ₂ O	1.6±0.1	56.4±0.1	6462±16	6445±12
Sr(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	1.8±0.2	59.4±0.2	5770±19	5789±17
Ba(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	0.34±0.03	58.0±0.2	5749±20	-
Co(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	0.10±0.02	57.5±0.2	5014±17	-
Ni(VUO ₆) ₂ ·4H ₂ O	-1.6±0.3	56.2±0.2	4998±17	-
Cu(VUO ₆) ₂ ·9H ₂ O	0.15±0.02	57.8±0.2	6082±19	-
Pb(VUO ₆) ₂ ·5H ₂ O	0.36±0.03	57.2±0.2	5220±18	-

Из таблицы 6 видно, что расчетные величины функций Гиббса образования уранованадатов во всех рассмотренных случаях отличаются от литературных данных, полученных калориметрическим методом, менее чем на 0.5%. Это убедительно свидетельствует о том, что предлагаемая модель поведения уранована-

датов в водных растворах описывает систему с приемлемой точностью и дает возможность применить ее для решения следующих задач:

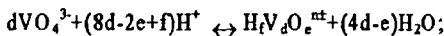
- использовать эту модель для прогнозирования растворимости уранованадатов различных элементов в экспериментально не изученной области в широком интервале изменения свойств водной фазы;
- положить эту модель в основу расчетного способа определения функций Гиббса образования уранованадатов по данным об их растворимости и принять для неисследованных ранее калориметрически $TiVO_6$, $Va(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$, $Co(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(VUO_6)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(VUO_6)_2 \cdot 9H_2O$ и $Pb(VUO_6)_2 \cdot 5H_2O$ значения $\Delta_f G^\circ$, рассчитанные этим методом.

3.4. Моделирование процессов растворения соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$.

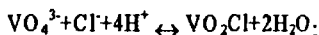
Не менее интересным аспектом данной работы является моделирование гетерогенных равновесий уранованадатов в экспериментально не изученной области. Нами оценено влияние кислотности и анионного состава раствора, а также углекислого газа атмосферы на растворимость уранованадатов. Для упрощения расчетов приняли, что независимо от вида элемента A^k уранованадаты растворяются конгруэнтно, т.е. выполняется следующее условие:

$$k^{-1} \cdot C_U = k^{-1} \cdot C_V = C_A = S, \text{ где } S - \text{растворимость};$$

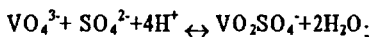
В соответствии с этим была составлена система из четырех уравнений.



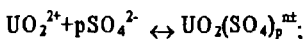
$$a(H_fV_dO_e^{n\pm}) = K_j^* \cdot [a(VO_4^{3-})]^d \cdot [a(H^+)]^{(8d-2e+f)} \cdot [a(H_2O)]^{(e-4 \cdot d)}, n\pm=f+5 \cdot d-2 \cdot e;$$



$$a(VO_2Cl) = K_j^* \cdot [a(VO_4^{3-})] \cdot [a(Cl^-)] \cdot [a(H^+)]^4 \cdot [a(H_2O)]^{-2};$$



$$a(VO_2SO_4) = K_j^* \cdot [a(VO_4^{3-})] \cdot [a(SO_4^{2-})] \cdot [a(H^+)]^4 \cdot [a(H_2O)]^{-2};$$



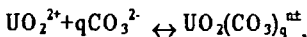
$$a(UO_2(SO_4)_p^{n\pm}) = K_p \cdot [a(UO_2^{2+})] \cdot [a(SO_4^{2-})]^p; (p = 1+3; n\pm=2-2 \cdot p);$$



$$a(H_2CO_3) = k \cdot p(CO_2);$$



$$a(\text{CO}_3^{2-}) = K_a [a(\text{H}_2\text{CO}_3)] \cdot [a(\text{H}^+)]^{-2} = K_a \cdot k \cdot p(\text{CO}_2) \cdot [a(\text{H}^+)]^{-2};$$



$$a(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_q^{\text{nt}}) = K_q [a(\text{UO}_2^{2+})] \cdot [a(\text{CO}_3^{2-})]^q =$$

$$= K_q [a(\text{UO}_2^{2+})] \cdot K_a \cdot k \cdot p(\text{CO}_2) \cdot [a(\text{H}^+)]^{-2} \quad (p = 1+3; \text{nt} = 2-2 \cdot q)$$

$$\text{IP} = [a(\text{A}^{k+})] \cdot [a(\text{UO}_2^{2+})]^k [a(\text{VO}_4^{3-})]^k [a(\text{H}_2\text{O})]^n$$

$$k \cdot S = [a(\text{UO}_2^{2+})] [\gamma_2]^{-1} + \sum K_k [a(\text{UO}_2^{2+})] \cdot [a(\text{Cl}^-)]^k \cdot [\gamma_{\text{nt}}]^{-1} +$$

$$+ \sum K_p [a(\text{UO}_2^{2+})] \cdot [a(\text{SO}_4^{2-})]^p \cdot [\gamma_{\text{nt}}]^{-1} +$$

$$+ \sum K_q [a(\text{UO}_2^{2+})] \cdot K_a \cdot k \cdot p(\text{CO}_2) \cdot [a(\text{H}^+)]^{-2} \cdot [\gamma_{\text{nt}}]^{-1} +$$

$$+ \sum v_k K_k [a(\text{UO}_2^{2+})]^k [a(\text{H}_2\text{O})]^n [a(\text{H}^+)]^m \cdot [\gamma_{\text{nt}}]^{-1}$$

$$k \cdot S = [a(\text{VO}_4^{3-})] [\gamma_3]^{-1} + K_j^1 [a(\text{VO}_4^{3-})] \cdot [a(\text{Cl}^-)] \cdot [a(\text{H}^+)]^4 [a(\text{H}_2\text{O})]^{-2} \cdot [\gamma_{\text{nt}}]^{-1} +$$

$$+ K_j^2 [a(\text{VO}_4^{3-})] \cdot [a(\text{SO}_4^{2-})] \cdot [a(\text{H}^+)]^4 [a(\text{H}_2\text{O})]^{-2} \cdot [\gamma_{\text{nt}}]^{-1} +$$

$$+ \sum v_j K_j^1 [a(\text{VO}_4^{3-})]^d [a(\text{H}^+)]^{(3d-2e+f)} \cdot [a(\text{H}_2\text{O})]^{(e-4 \cdot d)} \cdot [\gamma_{\text{nt}}]^{-1}$$

$$S = [a(\text{A}^{2+})] [\gamma_2]^{-1} + \sum K_r [a(\text{A}^{2+})] \cdot [a(\text{Cl}^-)]^r \cdot [\gamma_{\text{nt}}]^{-1} +$$

$$+ \sum K_r [a(\text{A}^{2+})] [a(\text{H}_2\text{O})]^r [a(\text{H}^+)]^c \cdot [\gamma_{\text{nt}}]^{-1}$$

Первое из этих уравнений представляет собой константу процесса растворения уранованадата, отражаемого уравнением (5). В качестве IP задавали величины, рассчитанные по экспериментальным данным и приведенные в табл. 6. Для прогнозирования растворимости производных марганца, железа(II) и цинка величину IP вычисляли из термодинамических данных $\{\Delta_f G^0(298, \text{A}^{\text{II}}(\text{VUO}_6)^2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \kappa)\}$, приведенных в литературе, по следующим формулам:

$$\Delta_f G^0(298) = \Delta_f G^0(298, \text{A}^{2+}, p-p) + 2 \cdot \Delta_f G^0(298, \text{UO}_2^{2+}, p-p) +$$

$$+ 2 \cdot \Delta_f G^0(298, \text{VO}_4^{3-}, p-p) - \Delta_f G^0(298, \text{A}^{\text{II}}(\text{VUO}_6)^2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, \kappa);$$

$$\text{IP} = \exp\{-\Delta_f G^0(298) \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}\},$$

где: $\Delta_f G^0(298)$ - функция Гиббса процесса растворения,

$\Delta_f G^0(298, i)$ - функция Гиббса образования соответствующего участника реакции.

Второе, третье и четвертое уравнения системы отражают равновесия в растворе и учитывают, что растворимость является суммой концентраций всех ионных и молекулярных форм урана, ванадия или элемента A^k .

Решая составленную систему уравнений относительно неизвестных S , $[a(A^{k+})]$, $[a(UO_2^{2+})]^k$, $[a(VO_2^+)]$ для заданных условий (кислотность среды pH, анионный состав раствора, парциальное давление углекислого газа атмосферы P_{CO_2}), находили величину растворимости соединения.

Влияние кислотности раствора на растворимость уранованадатов калия, рубидия, цезия и таллия представлено на рис. 1. Кривые растворимости щелочноземельных и 3d-переходных элементов мало отличаются друг от друга, поэтому для примера приведены только зависимости для производных стронция и никеля (рис. 2). Из рисунков видно, что растворимость уранованадатов имеет наибольшее значение в ультракислой области. При уменьшении кислотности она резко падает и в нейтральных и слабощелочных растворах изменяется мало. На графиках точками изображены экспериментальные данные. Хорошее совпадение расчетных кривых с экспериментальными данными не только в кислых средах, но и в нейтральных растворах еще раз подтверждает правильность предлагаемой модели описания системы.

Известно, что важную роль при растворении соединений урана и при его миграции в природных условиях играют сульфаты и хлориды. Поэтому было оценено влияние их присутствия в водных растворах на величину растворимости уранованадатов. Расчетные значения растворимости уранованадата калия в этих условиях в интервале pH 1-7 представлены в таблице 7. Для сравнения в той же таблице приведены также данные о растворимости в хлорной кислоте, так как перхлорат-ионы не образуют комплексов ни с ураном, ни с ванадием. При расчете растворимости для создания нужной концентрации хлоридов и сульфатов в систему вносили определенное количество некоторой гипотетической соли, катион которой химически инертен по отношению к ее элементам, и может влиять на растворимость только посредством изменения ионной силы раствора и коэффициентов активности. Этому условию удовлетворяют, например, соли лигния.

Из таблицы 7 видно, что природа кислоты оказывает влияние на растворимость $KVUO_6$ только в сильноокислых растворах в интервале pH, где образуется достаточное количество хлоридных и сульфатных комплексов урана(VI) и ванадия(V). Дополнительное введение в систему соли увеличивает растворимость соединения не только в кислых, но и в нейтральных водных растворах. Однако даже сульфат-ионы, которые являются сильными комплексообразователями, как по отношению к урану, так и ванадию, даже при содержании 0.1 моль/л увеличивают растворимость уранованадатов в нейтральных растворах только в 1.5 раза.

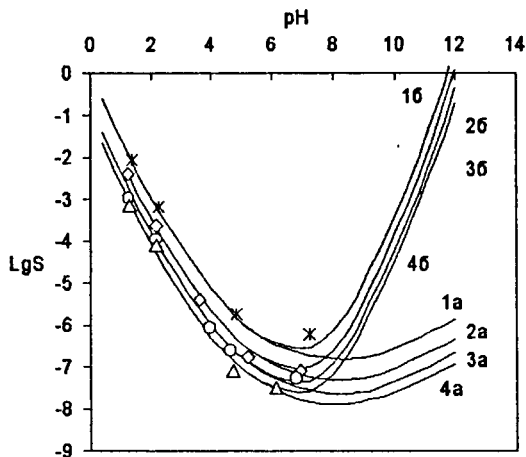


Рис.1. Расчетные кривые растворимости $K_2V_{10}O_{28}$ (1), $Rb_2V_{10}O_{28}$ (2), $Cs_2V_{10}O_{28}$ (3), $Ti_2V_{10}O_{28}$ (4) в отсутствие (а) и в присутствии (б) углекислого газа ($P = 6.3 \cdot 10^{-4}$ атм); экспериментальные данные о растворимости уранованадатов калия (*), рубидия (\diamond), цезия (\circ), таллия (Δ).

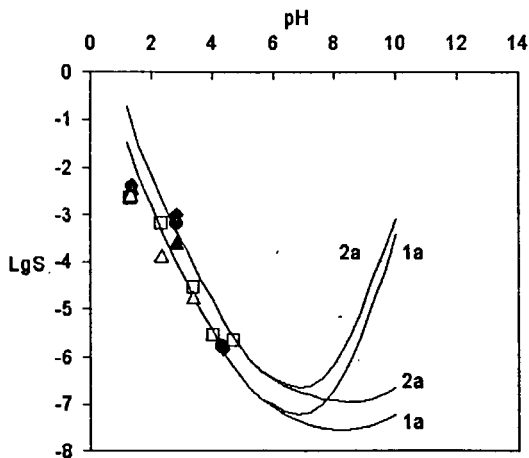


Рис.2. Расчетные кривые растворимости $Sr(V_{10}O_{28})_2 \cdot 5H_2O$ (1), $Ni(V_{10}O_{28})_2 \cdot 4H_2O$ (2) в отсутствие (а) и в присутствии (б) углекислого газа ($P = 6.3 \cdot 10^{-4}$ атм); экспериментальные данные о растворимости уранованадатов стронция $\{S = 0.5 \cdot C_U (\circ) = 0.5 \cdot C_V (\Delta) = C_A (\diamond)\}$ и никеля $\{S = 0.5 \cdot C_U (\circ) = 0.5 \cdot C_V (\Delta) = C_A (\diamond)\}$.

Таблица 7

Влияние природы кислоты и солевого состава раствора на растворимость $KVUO_6$

рН	растворимость, моль/л					
		$HClO_4$	HCl	$HCl+0.1M LiCl$	H_2SO_4	$H_2SO_4+0.1M Li_2SO_4$
1.0	$S \cdot 10^2$	2.6	2.8	3.2	18	23
2.0	$S \cdot 10^3$	1.1	1.1	1.4	2.8	10
3.0	$S \cdot 10^5$	7.9	7.9	11	12	79
4.0	$S \cdot 10^6$	7.8	7.8	11	8.4	77
5.0	$S \cdot 10^6$	1.1	1.1	1.5	1.1	8.3
6.0	$S \cdot 10^7$	3.6	3.6	4.3	3.6	13
7.0	$S \cdot 10^7$	2.1	2.1	2.4	2.1	3.2

Наиболее прочные комплексы урана образует с карбонат-ионами. В связи с этим и значительной распространенностью их в природе представляет интерес выяснить каким образом их присутствие будет влиять на поведение исследуемых соединений в водных растворах. Нами был проведен расчет растворимости уранованадатов при условии, что система " уранованадат - водный раствор" находится в равновесии с воздухом, парциальное давление CO_2 в котором $6.3 \cdot 10^{-4}$ атм. Как видно из рис.1 и 2 растворение CO_2 и образование карбонатных комплексов с уранил-ионами приводит к повышению растворимости начиная с рН 5-6 и особенно влияет на эту величину в сильнощелочной области, где растворимость возрастает на несколько порядков.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны фотометрические методики анализа водных растворов на содержание урана(VI), ванадия(V), щелочных, щелочноземельных, 3d-переходных элементов в широком интервале концентраций при их совместном присутствии, что позволило впервые определить растворимость соединений $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ при различной кислотности среды, анионном фоне, температуре.
2. Показано, что определяющую роль при растворении уранованадатов играет кислотность среды. В зависимости от рН растворов растворимость изменяется на несколько порядков. Существенное влияние на состояние исследуемых соединений в водных растворах оказывает природа межслоевого атома и гидратное число, однако, в целом аналогичное строение обуславливает высокую

гидролитическую устойчивость и низкую растворимость всех соединений ряда $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$.

3. Разработана количественная физико-химическая модель состояния системы " $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$ - водный раствор", учитывающая как гетерогенный процесс растворения труднорастворимого соединения, так и ионно-молекулярные равновесия урана(VI), ванадия(V) и элементов A^k в водных растворах. Эта модель положена в основу схемы расчета констант растворения уранованадатов. Впервые рассчитаны значения произведений растворимости двенадцати труднорастворимых соединений в ряду $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$.
4. Предложен расчетный метод определения термодинамических функций образования уранованадатов щелочных, щелочноземельных и 3d-переходных элементов по данным об их растворимости. Впервые получены функции Гиббса образования уранованадатов таллия, бария, кобальта, никеля, меди и свинца.
5. На основании предложенной модели выполнено прогнозирование процессов растворения уранованадатов в широком диапазоне свойств водной фазы при постоянных изобаро-изотермических условиях. Исследовано влияние комплексообразования на растворимость соединений ряда $A^k(VUO_6)_k \cdot nH_2O$. Получены теоретические кривые растворимости.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Гурьев И.А., Калугин А.А., Абражеев Р.В., Нипрук О.В., Егорова О.А. Фотометрическое определение малых количеств урана(VI), фосфора(V), мышьяка(V), ванадия(V) в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений. // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55. №10. С. 1-5.
2. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Нипрук О.В. Исследование растворимости уранованадатов ряда $A^I VUO_6 \cdot nH_2O$ (A^I - H, Na, K, Rb, Cs, Tl). // Журнал общей химии. 2001.
3. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Нипрук О.В., Лизунова Г.М. Растворимость уранованадатов ряда $A^{II}(VUO_6)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Pb) в водных растворах. // Радиохимия. (в печати).
4. Абражеев Р.В., Калугин А.А., Нипрук О.В. Определение малых концентраций уранил- и фосфат-ионов в водных растворах при их совместном присутствии // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского. Серия химия. Нижний Новгород. 1998 г. Вып.1. С.45-48.

5. Калугин А.А., Нипрук О.В., Егорова О.А. Определение микроколичеств ванадия(V) в водных растворах труднорастворимых уранованадатов различных элементов. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. Нижний Новгород. 1999. Вып. 2.
6. Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Нипрук О.В. Экспериментальное исследование и моделирование гетерогенных равновесий "кристаллический уранованадат - водный раствор". // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. Нижний Новгород. 1999. Вып. 2.
7. Лизунова Г.М., Нипрук О.В. Сорбционное концентрирование кобальта(II) из разбавленных водных и водно-ацетоновых растворов. // Тез. докл. III Всероссийского симпозиума по химии поверхности, адсорбции и хроматографии к 90-летию со дня рождения А.В. Киселева. Москва. 12-16 апреля 1999 г. С.191.
8. Нипрук О.В. Исследование растворимости уранованадатов калия, рубидия, цезия и таллия. // Тез. докл. Второй конференции молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода. Нижний Новгород. 1999 г. С. 70-71.
9. Калугин А.А., Лизунова Г.М., Нипрук О.В., Егорова О.А. Фотометрическое определение малых количеств ванадия(V), никеля и кобальта в некоторых труднорастворимых соединениях. // Тез. докл. XI конференции по химии высококипящих веществ. Нижний Новгород. 15-18 мая 2000 г. С. 162-164.
10. Нипрук О.В., Егорова О.А. Исследование растворимости соединений ряда $A(VUO_6)_n$. // Тез. докл. Всероссийского молодежного научного семинара по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Нижний Новгород. 23-24 мая 2000 г. С. 50.

