

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ И Nd) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. О. В. Нипрук^{1,*}, К. А. Клиньшова¹, О. Н. Тумаева¹, Г. Н. Черноруков¹,
Р. В. Абражеев¹, М. В. Куземко¹

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603022 Россия
*e-mail: nipruk@yandex.ru

Поступило в редакцию 18 июля 2024 г.
После доработки 22 октября 2024 г.
Принято к печати 23 октября 2024 г.

Исследована химическая устойчивость соединений урана(VI) состава $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln} = \text{La}(\text{III}), \text{Ce}(\text{III}), \text{Pr}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III})$] в водных растворах в широком интервале кислотности среды. Установлены кислотно-основные интервалы существования соединений, определена растворимость. На основании полученных данных вычислены константы равновесия гетерогенных реакций, функции Гиббса образования $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, рассчитаны кривые растворимости исследуемых соединений, построены диаграммы состояния U(VI) и Ln(III) в водных растворах.

Ключевые слова: уран(VI), редкоземельные элементы, UOH-соединения, химическая устойчивость, водный раствор, растворимость

DOI: 10.31857/S00444460X24070079, **EDN:** SLNRHV

ВВЕДЕНИЕ

Уранилгидроксигидраты (UOH-фазы) представляют собой индивидуальные кристаллические соединения урана(VI) общей формулы $\text{M}_x^k[(\text{UO}_2)_y\text{O}_z(\text{OH})_{[(kx+2y)-2z]}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M^k – элементы в степени окисления от +1 до +3; x, y, z, n – различные положительные числа [1]. Эти соединения широко распространены в природе, известно несколько десятков минералов, в состав которых входят распространенные щелочные, щелочноземельные и некоторые другие элементы. UOH-Фазы могут образовываться при попадании урана техногенного происхождения в окружающую среду, ограничивая миграцию радионуклидов. Продолжительный контакт оксида урана(IV) UO_2 , составляющего основу отработанного ядерного топлива, с подземными грунтовыми водами способствует его конверсии в скупит $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 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 [2–4]. Соединения аналогичного состава могут образовываться и при взаимодействии урана с катионами других элементов, сопутствующих ему в биосфере и в различных технологических процессах [5–8].

Наименее изученными среди соединений указанного состава являются соединения урана(VI) с редкоземельными элементами (РЗЭ). Получение и исследование таких соединений представляет как научный, так и практический интерес, поскольку РЗЭ являются одними из основных продуктов деления урана в результате его облучения в ядерных реакторах, и они всегда сопровождают уран на различных стадиях ядерного топливного цикла [9]. Информации о существовании минералов урана(VI) и РЗЭ в науч-

ной литературе нет, несмотря на то, что РЗЭ часто встречаются в урановых рудах [10]. В лабораторных условиях за последние десять лет синтезировано около двух десятков UOH-соединений с редкоземельными элементами [1, 11–21]. Соотношение Ln–U в этих соединениях принимает различные значения: 1:2 [11, 14–16, 19], 1:3 [12, 19], 1:5.5 [17, 18, 20, 21], 1:6 [13, 16, 19]. Большая часть полученных соединений имеет слоистое строение, в структуре которых отрицательно заряженные слои образованы координационными полиэдрами урана(VI) и объединены в трехмерную структуру положительно заряженными ионами РЗЭ. Важную роль в стабилизации структуры выполняют молекулы воды и OH-группы, образующие разветвленную сеть водородных связей.

Любое направление использования урансодержащих соединений затрагивает вопросы их состояния в водных средах. Однако химическая устойчивость соединений урана с РЗЭ в водных растворах до настоящего времени не изучена. В литературе также отсутствует информация о термодинамических характеристиках этих соединений. Ранее в работе [13] нами приведены данные о растворимости UOH-фаз с молярным соотношением Ln:U = 1:6. В настоящей работе представлены результаты исследования химической устойчивости $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) в водных растворах в широком интервале кислотности, рассчитаны константы равновесия реакций растворения и функции Гиббса образования этих соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установление равновесия в гетерогенных системах $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{cr})}$ –водный раствор (Ln = La, Ce, Pr, Nd). Необходимым условием получения достоверной информации о химической устойчивости соединений урана(VI) в водных растворах является установление равновесия между твердой фазой и раствором. В качестве критерия установления равновесия в системе было выбрано постоянство значения pH водного раствора над твердой фазой, что обусловлено двумя факторами. Во-первых, H^+ принимают участие во всех гомогенных и гетерогенных взаимодействиях в исследуемых системах, и величина pH отображает состояние системы в целом, а ее постоянство свидетельствует о неизменности состава водного раствора и твердой

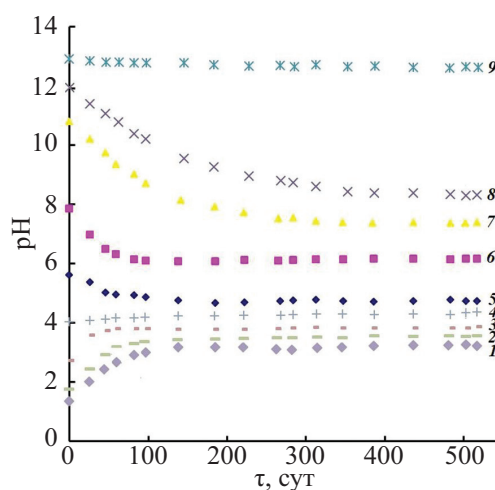


Рис. 1. Кинетические кривые растворения $\text{La}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах для 10^{-1} M. HClO_4 (1), 10^{-2} M. HClO_4 (2), 10^{-3} M. HClO_4 (3), 10^{-4} M. HClO_4 (4), H_2O (5), 10^{-4} M. NaOH (6), 10^{-3} M. NaOH (7), 10^{-2} M. NaOH (8), 10^{-1} M. NaOH (9).

фазы. Во-вторых, этот параметр раствора удобно контролировать в течение длительного периода времени, не внося каких-либо значимых изменений в систему. Зависимость pH водных растворов гетерогенных систем от времени для различных концентраций HClO_4 и NaOH представлена на рис. 1 на примере соответствующего производного лантана. Время установления равновесия в исследуемой системе зависит от начального значения pH водного раствора, контактирующего с твердой фазой, и изменяется от нескольких суток до нескольких месяцев. Обращает на себя внимание, что в большей части исследуемых систем в процессе установления равновесия ионы H^+ и OH^- из растворителя частично нейтрализуются и значение pH смещается ближе к нейтральной среде.

Кислотно-основные интервалы существования $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) в водных растворах. Химическая устойчивость соединений в водных растворах предполагает сохранение их кристаллической структуры при контакте с равновесными водными растворами и низкую растворимость индивидуального кристаллического вещества. Ранее установлено, что кристаллическая решетка различных соединений урана(VI) при взаимодействии с водными растворами сохраняется лишь в определенном кислотно-основном интервале, за пределами которого образуются соединения иного

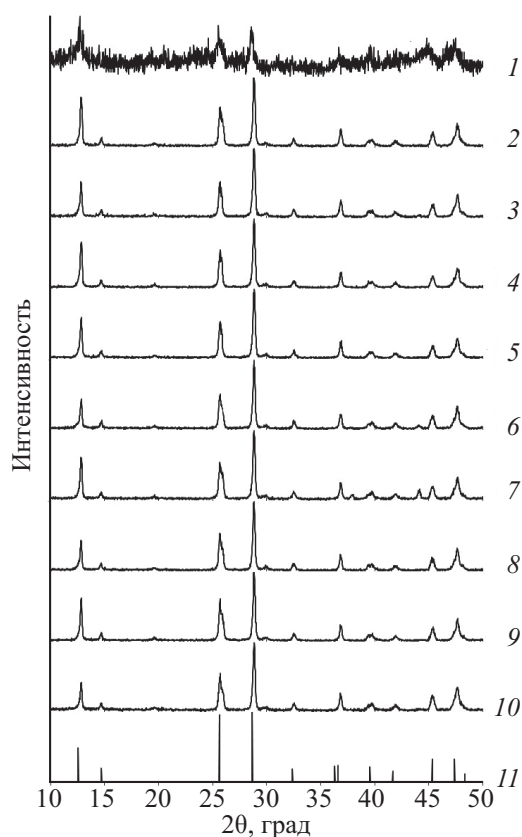


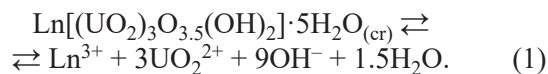
Рис. 2. Рентгенограммы твердых фаз в равновесных гетерогенных системах $\text{La}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{cr})}$ – водный раствор для 10^{-1} М. HClO_4 (1), 10^{-2} М. HClO_4 (2), 10^{-3} М. HClO_4 (3), 10^{-4} М. HClO_4 (4), H_2O (5), 10^{-4} М. NaOH (6), 10^{-3} М. NaOH (7), 10^{-2} М. NaOH (8), 10^{-1} М. NaOH (9), 1 М. NaOH (10) и штрих-рентгенограмма $\text{La}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (11) [12].

состава и строения [13, 22–27]. Протяженность этого интервала, его расположение на шкале pH и природа соединений вторичного происхождения определяется качественным и количественным элементарным составом и строением соединений урана(VI). В этой связи были изучены кислотно-основные интервалы существования $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), в пределах которых соединения сохраняют свою структуру. Рентгенограммы донных фаз для всех исследуемых соединений урана(VI) выявляют идентичные закономерности. На рис. 2 в качестве примера представлены рентгенограммы для UOH-соединения лантана. Результаты этих исследований показывают, что $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, позиции Ln в которых занимают атомы La, Ce, Pr, Nd, сохраняют свою индивидуальность при контакте с

равновесными водными растворами в интервале pH от 3.5–4 до 14. Этот интервал протяженностью более 10 единиц pH является одним из самых больших, он соизмерим лишь с аналогичным интервалом для PbUOH -соединений [22], при этом гораздо превосходит область устойчивости UOH-соединений d-элементов [23] и других оксидно-солевых соединений урана(VI) с РЗЭ [24, 26, 27]. В более кислой среде при взаимодействии с 0.1 М. HClO_4 происходит значительное разрушение кристаллической решетки $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и в равновесии с раствором находится существенно аморфизированная фаза, рентгенограмма которой сохраняет основные максимумы отражения исходного соединения (рис. 2).

Растворимость соединений $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в водных растворах. Растворимость является важной характеристикой химической устойчивости соединения в водном растворе. Под растворимостью понимают концентрацию вещества в его насыщенном водном растворе. Поскольку исследуемые соединения имеют атомарную кристаллическую решетку, то при растворении они переходят в водный раствор в форме соответствующих ионов. Для оценки растворимости соединений $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ определены концентрации урана(VI) (c_{U}) и соответствующего РЗЭ (c_{Ln}) в водных растворах исследуемых гетерогенных систем. Результаты анализа представлены в табл. 1. Методом нефелометрии установлено, что все исследуемые растворы являются истинными и не содержат коллоидных частиц.

Расчет констант равновесия реакций растворения и функций Гиббса образования соединений $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Данные о растворимости соединений (табл. 1) использованы для расчета констант равновесия гетерогенных реакций. Процесс растворения может быть записан в виде следующей гетерогенной реакции:



Константа равновесия этой реакции с учетом постоянства активности твердой фазы и воды имеет следующий вид:

$$K_S = a(\text{Ln}^{3+}) \cdot a(\text{UO}_2^{2+})^3 \cdot a(\text{OH}^-)^9. \quad (2)$$

Таблица 1. Концентрации U(VI) и Ln(III) в насыщенных водных растворах соединений $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25°C).^a

Растворитель	Параметр	La	Ce	Pr	Nd
$1 \cdot 10^{-1}$ М. HClO_4	pH	3.21	3.15	3.20	3.12
	c_{U} , М.	$(1.59 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$	$(9.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(3.51 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$	$(8.80 \pm 0.26) \cdot 10^{-2}$
	c_{Ln} , М.	$(5.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(3.00 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	$(1.17 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(2.93 \pm 0.12) \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-2}$ М. HClO_4	pH	3.55	3.78	4.03	3.98
	c_{U} , М.	$(3.36 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$(7.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(7.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$
	c_{Ln} , М.	$(1.08 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(2.54 \pm 0.16) \cdot 10^{-4}$	$(1.08 \pm 0.17) \cdot 10^{-4}$	$(2.6 \pm 0.21) \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$ М. HClO_4	pH	3.78	4.62	4.88	4.67
	c_{U} , М.	$(5.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$(1.25 \pm 0.11) \cdot 10^{-6}$	$(3.53 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$	$(1.24 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$
	c_{Ln} , М.	$(1.97 \pm 0.22) \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$(7.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$ М. HClO_4	pH	4.21	5.01	5.35	5.55
	c_{U} , М.	$(6.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$	$(7.25 \pm 0.64) \cdot 10^{-6}$	$(4.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-7}$	$(3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$
	c_{Ln} , М.	$(2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
H_2O	pH	4.74	5.71	6.01	6.26
	c_{U} , М.	$(3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(7.4 \pm 1.4) \cdot 10^{-8}$	$(4.93 \pm 1.08) \cdot 10^{-8}$	$(3.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-4}$ М. NaOH	pH	6.17	7.14	7.25	7.67
	c_{U} , М.	$(2.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$< 1 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-1}$ М. NaOH	pH	12.61	12.91	12.67	12.83
	c_{U} , М.	$(1.20 \pm 0.22) \cdot 10^{-8}$	$(1.21 \pm 0.24) \cdot 10^{-8}$	$(1.32 \pm 1.08) \cdot 10^{-8}$	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$
1 М. NaOH	pH	13.80 ^b	13.80 ^b	13.80 ^b	13.80 ^b
	c_{U} , М.	$(5.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-7}$	$(5.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$	$(6.7 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-7}$

^a В таблице представлены результаты анализа только тех растворов, в которых концентрация урана(VI) и PЗЭ(III) выше предела обнаружения используемой методики [$1 \cdot 10^{-8}$ М. для U(VI) и $5 \cdot 10^{-6}$ М. для Ln(III)].

^b Значение pH оценено расчетным способом [с учетом коэффициента активности ионов H^+ , рассчитанного по уравнению (5)].

При расчете активностей ионов, фигурирующих в этом выражении, учтено, что уран(VI) и Ln(III) существуют в водных растворах в виде различных ионных и молекулярных форм (табл. 2) [28–30]. Экспериментально установленные концентрации c_{U} и c_{Ln} (табл. 1) представляют сумму равновесных концентраций всех этих форм:

$$c_{\text{U}} = \frac{a(\text{UO}_2^{2+})}{\gamma_2} + \sum_i \frac{i \cdot K_{\text{U}ij} \cdot a(\text{UO}_2^{2+})^i}{a(\text{H}^+)^j \cdot \gamma_{(2i-j)}}, \quad (3)$$

$$c_{\text{Ln}} = \frac{a(\text{Ln}^{3+})}{\gamma_3} + \sum_p \frac{K_{\text{Ln}p} \cdot a(\text{Ln}^{3+})}{a(\text{H}^+)^p \cdot \gamma_{(3-p)}}, \quad (4)$$

где $K_{\text{U}ij}$ и $K_{\text{Ln}p}$ – константы равновесия гомогенных реакций (табл. 2), γ – коэффициент активности иона.

Коэффициенты активности ионов рассчитаны по уравнению Дебая–Хюккеля с учетом теории специфического ионного взаимодействия, как рекомендовано в работе [29]:

$$\lg \gamma_z = -\frac{z^2 \cdot 0.5090 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I}} + \sum_m \epsilon_{z,m,I} \cdot c_m, \quad (5)$$

где z – заряд иона в растворе; I – ионная сила раствора; $\epsilon_{z,m,I}$ – коэффициент ионного взаимодействия иона с зарядом z с противоionsами (общее число учтенных ионов m) [29]; c_m – молярная концентрация m -ого противоionsа в растворе.

Решением уравнений (3) и (4) вычислены $a(\text{UO}_2^{2+})$ и $a(\text{Ln}^{3+})$ и далее по уравнению (2) рассчитаны константы гетерогенной реакции (1). В данной работе для расчета использованы только те растворы, в которых

Таблица 2. Ионно-молекулярные формы урана(VI) и Ln(III) и константы их образования в водных растворах [28–30].

Уравнение	Константа равновесия	
	Обозначение	Значение
Гомогенные равновесия		
Общее уравнение реакции $i\text{UO}_2^{2+} + j\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_i(\text{OH})_j^{(2i-j)} + j\text{H}^+$		
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	K_{11}	$5.6 \cdot 10^{-6}$
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{12}	$7.1 \cdot 10^{-13}$
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_3^{-} + 3\text{H}^+$	K_{13}	$5.6 \cdot 10^{-21}$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	K_{14}	$4.0 \cdot 10^{-33}$
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	K_{21}	$2.0 \cdot 10^{-3}$
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	K_{22}	$2.4 \cdot 10^{-6}$
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	K_{34}	$1.3 \cdot 10^{-12}$
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{+} + 5\text{H}^+$	K_{35}	$2.8 \cdot 10^{-16}$
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^{-} + 7\text{H}^+$	K_{37}	$6.3 \cdot 10^{-33}$
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^{+} + 7\text{H}^+$	K_{47}	$1.3 \cdot 10^{-22}$
Общее уравнение реакции $\text{Ln}^{3+} + p\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{OH})_p^{(3-p)} + p\text{H}^+$		
$\text{La}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LaOH}^{2+} + \text{H}^+$	$K_{\text{Ln}1}$	$2.5 \cdot 10^{-10}$
$\text{La}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{La}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	$K_{\text{Ln}3}$	$1.1 \cdot 10^{-42}$
$\text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CeOH}^{2+} + \text{H}^+$	$K_{\text{Ln}1}$	$3.5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	$K_{\text{Ln}3}$	$1.1 \cdot 10^{-42}$
$\text{Pr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PrOH}^{2+} + \text{H}^+$	$K_{\text{Ln}1}$	$7.5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Pr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	$K_{\text{Ln}3}$	$1.1 \cdot 10^{-42}$
$\text{Nd}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NdOH}^{2+} + \text{H}^+$	$K_{\text{Ln}1}$	$9.7 \cdot 10^{-10}$
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Nd}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	$K_{\text{Ln}3}$	$1.1 \cdot 10^{-42}$
Гетерогенные равновесия		
$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{cr})} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	K_S	$1.9 \cdot 10^{-22}$
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7_{(\text{cr})} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + 2\text{UO}_2^{2+} + 6\text{OH}^-$	K_S	$6.6 \cdot 10^{-57}$
$\text{La}(\text{OH})_{3(\text{cr})} \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + 3\text{OH}^-$	K_S	$1.4 \cdot 10^{-23}$
$\text{Ce}(\text{OH})_{3(\text{cr})} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 3\text{OH}^-$	K_S	$4.0 \cdot 10^{-25}$
$\text{Pr}(\text{OH})_{3(\text{cr})} \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	K_S	$2.9 \cdot 10^{-24}$
$\text{Nd}(\text{OH})_{3(\text{cr})} \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+} + 3\text{OH}^-$	K_S	$1.8 \cdot 10^{-19}$

экспериментально установлены обе концентрации (c_U и c_{Ln}), и в донной фазе которых отсутствует детектируемое количество аморфизированной составляющей. Усредненные значения $\lg K_S$ представлены в табл. 3. Полученные значения констант для всех исследованных соединений близки друг к другу в пределах погрешности эксперимента, что хорошо согласуется с формульной, кристаллографической, функциональной аналогией $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и близостью свойств Ln^{3+} [12, 19]. Подобные тенденции наблюдаются и в рядах других соединений РЗЭ

с ураном [24, 26, 27]. Расчетные значения в целом сопоставимы с аналогичными константами для УОН-соединений других элементов идентичного состава, однако, свидетельствуют о меньшей растворимости соединений РЗЭ по сравнению с УОН-соединениями щелочных и щелочноземельных элементов [31].

Полученные константы использованы для расчета стандартных функций Гиббса растворения и образования исследуемых соединений (табл. 3). Вычисления проведены с использованием следующих уравнений:

Таблица 3. Термодинамические константы $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ln	$-\lg K_S$	$-\Delta G_r^0$, кДж/моль	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль
La	105.8±0.9	604±5	-5915±15
Ce	106.0±0.9	605±5	-5909±16
Pr	105.2±1.0	600±6	-5907±16
Nd	104.4±0.9	596±5	-5894±15

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_S,$$

$$\Delta G_f^0 = \Delta G_f^0(\text{Ln}^{3+}) + 3\Delta G_f^0(\text{UO}_2^{2+}) + 9\Delta G_f^0(\text{OH}^-) + 1.5\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta G_r^0,$$

где ΔG_f^0 – стандартные функции Гиббса образования ионов или веществ ($\Delta G_f^0(\text{UO}_2^{2+}) = -952.551$ кДж/моль; $\Delta G_f^0(\text{La}^{3+}) = -682.887$ кДж/моль; $\Delta G_f^0(\text{Ce}^{3+}) = -675.364$ кДж/моль; $\Delta G_f^0(\text{Pr}^{3+}) = -678.088$ кДж/моль; $\Delta G_f^0(\text{Nd}^{3+}) = -670.109$ кДж/моль; $\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) = -237.140$ кДж/моль; $\Delta G_f^0(\text{OH}^-) = -157.220$ кДж/моль) [28–30]; ΔG_r^0 – стандартная функция Гиббса химической реакции (1).

Расчет кривых растворимости соединений и диаграмм состояния U(VI) и Ln(III) в водных растворах. Моделирование растворимости $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах в широком интервале кислотности и расчет диаграмм состояния урана(VI) и Ln(III) в гетерогенных водно-солевых системах проведены на основании полученных значений K_S с использованием следующей системы:

$$3S = \frac{a(\text{UO}_2^{2+})}{\gamma_2} + \sum_i \frac{i \cdot K_{U_y} \cdot a(\text{UO}_2^{2+})^i}{a(\text{H}^+)^j \cdot \gamma_{(2i-j)}}, \quad (6)$$

$$S = \frac{a(\text{Ln}^{3+})}{\gamma_3} + \sum_p \frac{K_{\text{Ln}} \cdot a(\text{Ln}^{3+})}{a(\text{H}^+)^p \cdot \gamma_{(3-p)}}, \quad (7)$$

$$K_S = a(\text{Ln}^{3+}) \cdot a(\text{UO}_2^{2+})^3 \cdot \frac{K_w^9}{10^{-9 \cdot \text{pH}}}, \quad (8)$$

где S – растворимость $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, моль/л, K_w – ионное произведение воды.

В этой системе уравнения (6) и (7) записаны на основании общепринятых соотношений ($c_U = 3S$, $c_{\text{Ln}} = S$) и учитывают различные гомогенные рав-

новесия урана(VI) и Ln(III) в водных растворах. Уравнение (8) получено адаптацией уравнения (2) к условиям моделирования. Для проведения моделирования гетерогенной системы были заданы значения pH равновесного водного раствора и вычислены S , $a(\text{UO}_2^{2+})$, $a(\text{Ln}^{3+})$ в интервале pH от 3 до 14 с шагом 0.1. Искомые величины при каждом значении pH уточнены с учетом коэффициентов активности методом последовательных приближений в десяти итерациях. Полученные данные использованы для построения концентрационных зависимостей (рис. 3) и диаграмм состояния урана(VI) и Ln(III) в водных растворах (рис. 4). Возможность трансформации исследуемых соединений и образования вторичных донных фаз исследована с использованием более сложных подходов, подробно изложенных в наших предыдущих работах [13, 22, 23].

Проведенные исследования показывают, что растворимость $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах существенно изменяется от равновесного значения pH (табл. 1, рис. 3). По данным расчетов величина S ($S = c_U/3 = c_{\text{Ln}}$) исследуемых соединений минимальна в слабощелочной среде и при pH = 9 находится на уровне 10^{-11} моль/л (La – $3.7 \cdot 10^{-11}$ М., Ce – $3.3 \cdot 10^{-11}$ М., Pr – $5.7 \cdot 10^{-11}$ М., Nd – $9.3 \cdot 10^{-11}$ М.). Объективность полученных расчетных значений косвенно подтверждают и результаты эксперимента, свидетельствующие о значениях концентраций урана(VI) и Ln(III) в этих растворах ниже предела обнаружения используемых методик $c_{\min}(\text{U}) = 1 \cdot 10^{-8}$ М., $c_{\min}(\text{Ln}) = 5 \cdot 10^{-6}$ М. При этом величина растворимости исследуемых UOH-соединений возрастает в присутствии кислоты (La – $6.3 \cdot 10^{-5}$ М., Ce – $5.6 \cdot 10^{-4}$ М., Pr – $9.4 \cdot 10^{-5}$ М., Nd – $1.7 \cdot 10^{-4}$ М. при pH = 4) и щелочи (La – $6.4 \cdot 10^{-8}$ М., Ce – $6.2 \cdot 10^{-8}$ М., Pr – $1.2 \cdot 10^{-7}$ М., Nd – $2.0 \cdot 10^{-7}$ М. при pH = 14), что согласуется с экспериментальными результатами (табл. 1). Аналогичная тенденция наблюдается и для других UOH-соединений [13, 22, 23]. При одинаковой кислотности значения растворимости всех исследуемых соединений урана независимо от природы Ln совпадают в пределах одного порядка.

Диаграммы состояния урана(VI) и Ln(III) в насыщенных водных растворах всех соединений $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в целом идентичны и в качестве примера на рис. 4 представлены диаграммы для систем Ce и Nd. Из рис. 4 видно отсутствие в

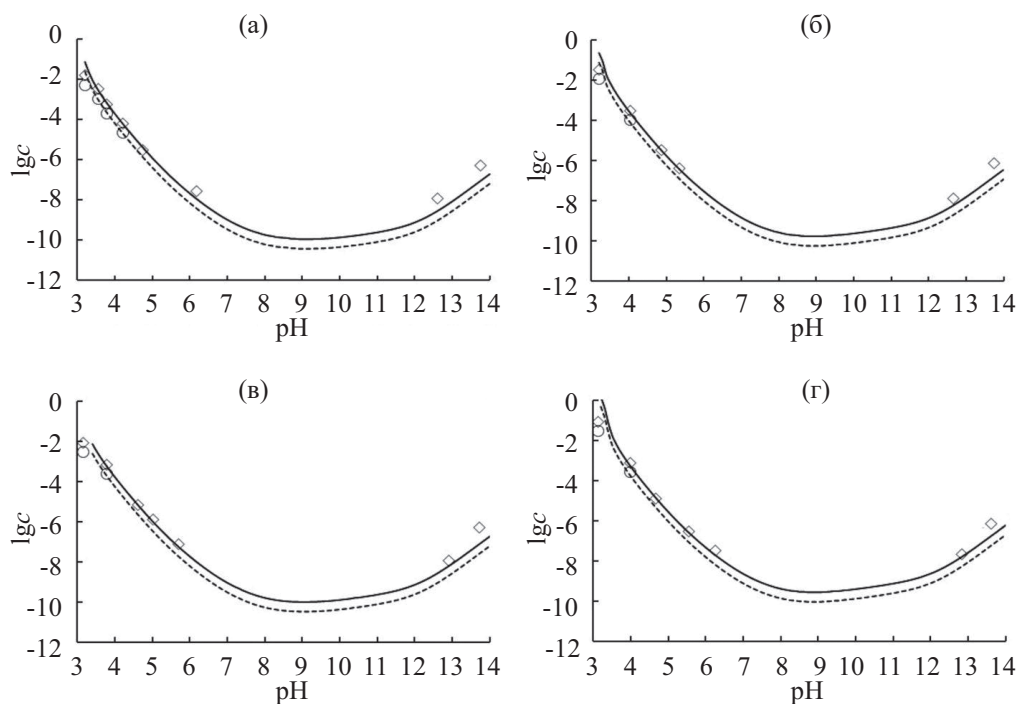


Рис. 3. Зависимость концентраций U(VI) (сплошная линия, ромб) и La(III) (а), Pr(III) (б), Ce(III) (в) и Nd(III) (г) (пунктирная линия, круг) в насыщенном водном растворе $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от кислотности среды (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки).

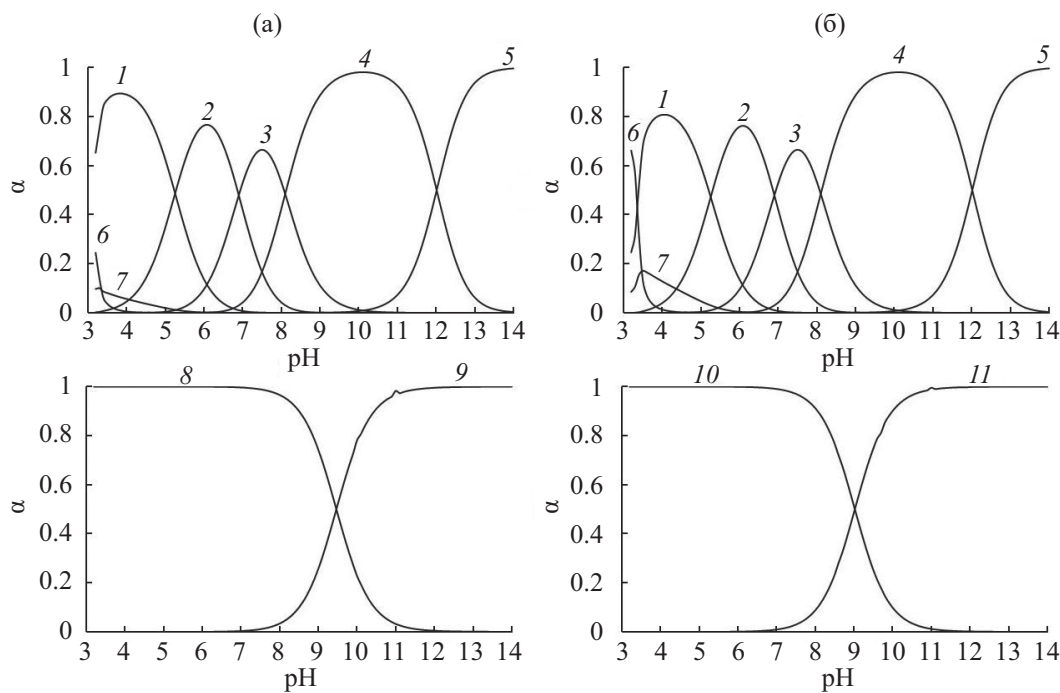


Рис. 4. Диаграммы состояния U(VI) и Ln(III) в насыщенных водных растворах $\text{Ce}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Nd}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (б): 1 – UO_2^{2+} , 2 – UO_2OH^+ , 3 – $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$, 4 – $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, 5 – $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, 6 – $(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$, 7 – $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, 8 – Ce^{3+} , 9 – CeOH^{2+} , 10 – Nd^{3+} , 11 – NdOH^{2+} .

насыщенных водных растворах конденсированных форм урана(VI) $(\text{UO}_2)_i(\text{OH})_j^{(2i-j)}$ с $i > 1$, что согласуется с отсутствием коллоидных частиц в исследуемых растворах. В слабощелочных растворах при pH около 9, в которых наблюдается минимум растворимости соединений, уран(VI) и Ln(III) находятся в водной фазе в виде форм с минимальным зарядом (рис. 4). Увеличение концентраций H^+ или OH^- приводит к образованию в растворе ионных форм урана и РЗЭ с большим зарядом, что увеличивает растворимость соединений.

Результаты моделирования процессов трансформации кристаллической структуры $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в соединения иного состава в водных растворах подтверждают невозможность образования вторичных фаз в исследуемых гетерогенных системах. Так, растворимость всех соединений урана(VI), ранее обнаруженных в качестве соединений вторичного происхождения в других УОН гетерогенных системах, больше растворимости $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ во всем интервале pH (рис. 5). Это объясняет невозможность появления вторичных соединений в исследуемых гетерогенных системах и согласуется с результатами рентгенофазового анализа донных фаз. Обращает на себя внимание более низкая растворимость кристаллических $\text{Ln}(\text{OH})_3$ по сравнению с исследуемыми УОН-соединениями в щелочной среде (рис. 5). При этом образование $\text{Ln}(\text{OH})_{3(\text{cr})}$ в равновесной твердой фазе не происходит, что по всей вероятности связано со сложностью формирования кристаллической структуры $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в водных растворах при температуре эксперимента.

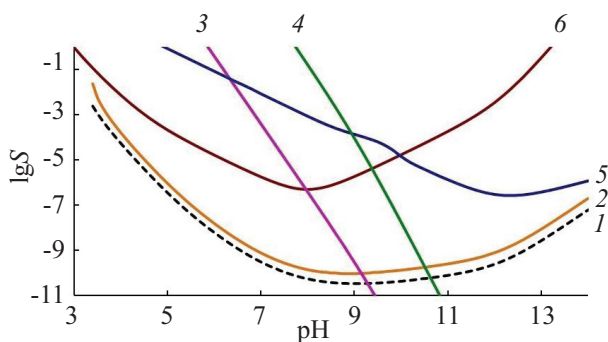


Рис. 5. Расчетные кривые растворимости $\text{Ce}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Nd}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (3), $\text{Nd}(\text{OH})_3$ (4), $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (5), $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6).

В целом результаты моделирования состояния исследуемых гетерогенных систем согласуются с экспериментальными данными и свидетельствуют о химической устойчивости $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах в широком интервал pH.

ВЫВОДЫ

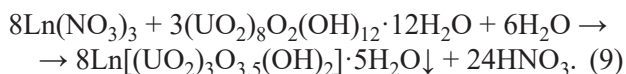
Таким образом, соединения $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd) химически устойчивы в водных растворах в интервале pH от 3.5–4 до 14, в котором они сохраняют свою кристаллическую структуру. Растворимость данных соединений существенно изменяется в зависимости от pH водного раствора от 10^{-11} моль/л в слабощелочных растворах до 10^{-4} моль/л в кислых и 10^{-8} моль/л в щелочных растворах. Природа РЗЭ не оказывает существенного влияния на химическую устойчивость $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах, что обусловлено их формульной, кристаллографической и функциональной аналогией, а также близостью свойств Ln.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ твердых образцов проводили на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре EDX-900 HS Shimadzu. Дифрактограммы исследуемых соединений и равновесных твердых фаз регистрировали на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, линия CuK_α). Значения pH водных растворов измеряли с помощью pH-метра pH-410 (Аквилон) со стеклянным электродом ЭСК-10601/7, который калибровали перед измерением с помощью стандартных буферных растворов. Твердые фазы и насыщенные растворы разделяли на центрифуге ЦЛН-2 при 9000 об/мин. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1650. Интенсивность рассеянного излучения измеряли нефелометром НПМ (Россия). Используемые реактивы имели квалификацию ХЧ. Растворы NaOH без CO_2 готовили, как описано в работе [32]. Статистическую обработку результатов и математическое моделирование гетерогенных систем проводили с помощью Mathcad Prime 8.0.0.0.

Синтез соединений $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd). Исследуемые соединения синтезированы в гидротермальных условиях из син-

тетического аналога скупита $(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и соли соответствующего редкоземельного элемента по реакции (9) [12]:



Для этого $(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ массой 100 мг помещали в тefлоновую ампулу и заливали водным 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. Образовавшийся осадок отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре (25°C).

Для получения синтетического аналога скупита, необходимого для синтеза исследуемых соединений, навеску оксида урана(VI) массой 1 г растворяли в минимальном объеме концентрированной азотной кислоты, затем приливали дистиллированную воду до 100 мл [33]. К полученному раствору, нагретому до 40°C, приливали по каплям 100 мл раствора H_2O_2 (1:10) для осаждения труднорастворимого пероксида урана $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор с осадком выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, затем осадок отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Образовавшийся пероксид урана $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревали в течение 1 ч в сушильном шкафу при 300°C для термического разложения и образования UO_3 . Свежеприготовленный оксид U(VI) гидратировали парами H_2O при температуре кипения воды в течение 0.5 ч.

Характеристика соединений $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Полноту протекания реакции (9) подтверждали методом порошковой рентгенографии. Рентгенограммы полученных образцов полностью совпадали с известными литературными данными [12] и не содержали пиков исходных соединений и примесных фаз. Содержание воды в полученных соединениях устанавливали гравиметрически по убыли массы при 600°C. Элементный анализ образцов проводили методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии. Массовую долю урана и редкоземельного элемента в

пересчете на оксиды определяли методом фундаментальных параметров с использованием поправочных коэффициентов чувствительности. Коэффициенты чувствительности устанавливали предварительно по образцам сравнения, которые получали смешиванием прокаленных UO_3 и Ln_2O_3 в молярном соотношении 6:1 и тщательной гомогенизацией полученной смеси в агатовой ступке. Массовые доли оксидов совпадали с теоретическими значениями в пределах погрешности эксперимента 0.5%.

Изучение химической устойчивости соединений $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в водных растворах. Для изучения состояния исследуемых соединений урана(VI) в водных растворах, навеску вещества массой 0.1–1 г заливали дистиллированной водой или растворами $\text{HClO}_4/\text{NaOH}$ с концентрацией от 10^{-4} моль/л до 1 моль/л объемом 0.005–1 л. Эксперименты проводили в герметичных пластиковых емкостях с минимальным свободным объемом для исключения контакта растворов с углекислым газом атмосферы. Содержимое емкостей периодически перемешивали в течение нескольких месяцев и измеряли величину pH для наблюдения за состоянием системы. После достижения постоянного значения pH осадок отделяли от раствора центрифугированием. Твердую фазу промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и исследовали методом рентгенофазового анализа. Концентрацию урана(VI) и РЗЭ определяли спектрофотометрически. Отсутствие взвешенных и коллоидных частиц контролировали методом нефелометрии.

Спектрофотометрические методики определения урана(VI) и Ln(III) в насыщенных водных растворах. Для определения урана(VI) на уровне концентраций 10^{-5} – 10^{-4} моль/л в мерную колбу емкостью 25 мл помещали аликвоту анализируемого раствора, 5 мл 0.1 моль/л трилона Б и приливали ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH = 3, далее прибавляли 1 мл 0.1%-ного арсеназо III и раствор в колбе доводили до метки дистиллированной водой. Через 5–10 мин измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 640 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора сравнения. Раствор трилона Б прибавляли для маскирования РЗЭ с целью устранения их мешающего влияния [34].

Уран в растворах с концентрацией 10^{-7} – 10^{-6} моль/л определяли с использованием другой методики, в которой его предварительно восстанавливали до степени окисления(IV) [35]. Для этого в пробирку помещали до 5 мл анализируемого раствора, 10 мл концентрированной HCl и 4–5 гранул Zn. Через 10 мин раствор отделяли от цинка, количественно переносили в колбу объемом 25 мл и приливали 0.5 мл 0.1%-ного арсеназо III. Раствор в колбе доводили до метки концентрированной HCl и через 5 мин измеряли оптическую плотность при длине волны 675 нм относительно раствора сравнения в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см.

Определение концентраций урана на уровне 10^{-8} моль/л проводили после предварительного концентрирования путем соосаждения на фосфате магния и алюминия [35]. С этой целью к 100 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 Na_2HPO_4 . Через 10 мин 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 $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили растворением 0.5021 г навески $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистиллированной воды [36]. Затем из этого раствора путем последовательного разбавления получали серию растворов, необходимых для построения градуировочных графиков. Растворы с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л и ниже готовили в специально подготовленных мерных колбах и использовали в течение 0.5 ч с момента приготовления.

Определение Ln(III) в водных растворах проводили методом спектрофотометрического титрования [37]. В мерную колбу емкостью 25 мл помещали аликвоту анализируемого раствора, добавляли 5 мл аммиачно-ацетатного буферного раствора с pH = 5.5. Затем приливали 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М. раствора ксиленолового оранжевого. Объем раствора в колбе доводили до метки дистиллированной водой, тщательно пере-

мешивали и количественно переносили содержимое колбы в кювету с толщиной поглощающего слоя 5 см. Стандартный раствор трилона Б ($1 \cdot 10^{-3}$ М.) добавляли в кювету с помощью микробюретки порциями по 0.1 мл и измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 571 нм относительно воздуха. Точку эквивалентности определяли графически, экстраполируя прямолинейные участки кривой титрования до взаимного пересечения.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Нипрук Оксана Валентиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4963-4798>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Lu K.T., Zheng R. // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. N 2. P. 490. doi 10.1039/d1dt03916d
2. Baker J.R. // Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 266–267. P. 123. doi 10.1016/j.ccr.2013.10.004
3. Sandino M.C.A., Grambow B. // Radiochim. Acta. 1994. Vol. 66–67. P. 37. doi 10.1524/ract.1994.6667.s1.37
4. Sowder A.G., Clark S.B., Fjeld R.A. // Radiochim. Acta. 1996. Vol. 74. P. 45. doi 10.1524/ract.1996.74.special-issue.45
5. Sowder A.G., Clark S.B., Fjeld R.A. // Environ. Sci. Technol. 1999. Vol. 33. P. 3552. doi 10.1021/es9901516
6. Plášil J. // J. Geosci. 2018. Vol. 63. P. 65.
7. Brugger J., Meisser N., Etschmann B., Ansermet S., Pring A. // Am. Mineral. 2011. Vol. 296. P. 229. doi 10.2138/am.2011.3601
8. Burns P.C. // Can. Mineral. 2005. Vol. 43. P. 1839. doi 10.2113/gscanmin.43.6.1839
9. Crouch E.A.C. Calculated independent yields in thermal neutron fission of $\text{sup}233\text{U}$, $\text{sup}235\text{U}$, $\text{sup}239\text{Pu}$, $\text{sup}241\text{Pu}$, and in fission of $\text{sup}232\text{Th}$, $\text{sup}238\text{U}$, and $\text{sup}240\text{Pu}$. 1969. Technical Report AERE-R-6056.
10. Madzunya D., Uushona V., Mathuthu M., Heike W. // J. Environ. Radioact. 2021. Vol. 237. Art. ID 106668. doi 10.1016/j.jenvrad.2021.106668

11. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Арова М.И., Чанлиёва К.А. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 1. С. 8; Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Arova M.I., Chaplieva K.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 1. P. 6. doi 10.1134/S1070363214010022
12. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Арова М.И., Блаженнова Д.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 4. С. 553; Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Arova M.I., Blazhenova, D.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. P. 642. doi 10.1134/s1070363213040051
13. Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Chaplieva K.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 314. N 2. P. 1405. doi 10.1007/s10967-017-5462-0
14. Zhang Y., Aughterson R.D., Karatchevtseva I., Kong L., Tran T.T., Čejka J., Aharonovich I., Lumpkin G.R. // New J. Chem. 2018. Vol. 42. P. 12386. doi 10.1039/c8nj01376d
15. Zhang Y., Aughterson R.D., Zhang Z., Wei T., Lu K., Čejka J., Karatchevtseva I. // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58. N 16. P. 10812. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b01102
16. Lu K., Zhang Y., Wei T., Čejka J., Zheng R. // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. P. 5832. doi 10.1039/d0dt00526f
17. Lu K.T., Zhang Y., Aughterson R.D., Zheng R. // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. P. 15854. doi 10.1039/d0dt02944k
18. Lu K.T., Zhang Y., Wei T., Wang Z., Oldfield D.T., Zheng R. // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. P. 13233. doi 10.1021/acs.inorgchem.1c01610
19. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Клиньшова К.А., Черноруков Г.Н., Тумаева О.Н. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 2. С. 110. doi 10.31857/S0033831121020027; Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Klin'shova K.A., Chernorukov G.N., Tumaeva O.N. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. N 2. P. 141. doi 10.1134/S1066362221020028
20. Ablott T.A., Lu K.T., Aughterson R.D., Zhang Y. // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 15965. doi 10.1039/d2dt02763a
21. Zhang Y., Lu K.T., Ablott T.A., Zheng R. // Chem Asian J. 2024. Vol. 19. doi 10.1002/asia.202400101
22. Нипрук О.В., Клиньшова К.А., Черноруков Г.Н., Денисова А.А., Абражеев Р.В. // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 10. С. 1621. doi 10.31857/S00444460X23100104; Nipruk O.V., Klinshova K.A., Chernorukov G.N., Denisova A.A., Abrazheev R.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 10. P. 2549. doi 10.1134/S1070363223100109
23. Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Klinshova K.A., Tumaeva O.N., Sokolov D.V. // New J. Chem. 2021. Vol. 45. N 22. P. 9922. doi 10.1039/D1NJ01414E
24. Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Klinshova K.A., Bakhmetev M.O., Tumaeva O.N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 328. P. 739. doi 10.1007/s10967-021-07692-1
25. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Годованова Н.С., Арова М.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 6. С. 514; Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Godovanova N.S., Arova M.I. // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. N 6. P. 528. doi 10.1134/S1066362212060033
26. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Годованова Н.С., Кострова Е.Л. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 1. С. 33; Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Godovanova N.S., Kostrova E.L. // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. N 1. P. 63. doi 10.1134/S1066362213010128
27. Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Zakharycheva N.S., Kostrova E.L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 311. P. 519. doi 10.1007/s10967-016-5044-6
28. Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D.A., Rand M.H. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, and Plutonium. Amsterdam: Elsevier, 2003. 918 p.
29. Grenthe I., Fuger J., Koning R., Lemire R., Muller A., Nguyen-Trung Cregu C., Wanner H. Chemical thermodynamics of uranium. Amsterdam: North-Holland, 2004. 715 p.
30. Термические константы веществ. / Под ред. В. П. Глушко. М.: АН СССР, 1965–1981. Вып. I–X.
31. Gorman-Lewis D., Burns P.C., Fein J.B. // J. Chem. Thermodyn. 2008. Vol. 40. P. 335. doi 10.1016/j.jct.2007.12.004
32. Киселева Е.К., Сусленникова В.М. Справочное руководство по приготовлению титрованных растворов и установке их титров. Л.: Типолитография ЛКВВИА им. А. Ф. Можайского, 1959. 197 с.
33. Нипрук О.В., Князев А.В., Черноруков Г.Н., Пыхова Ю.П. // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 2. С. 128; Nipruk O.V., Knyazev A.V., Chernorukov G.N., Pykhova Y.P. // Radiochemistry. 2011. Vol. 53. N 2. P. 146. doi 10.1134/S1066362211020044
34. Виноградов А.П., Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Аналитическая химия урана. М.: АН СССР, 1962. 431 с.
35. Мишуке А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986. 152 с.
36. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
37. Нипрук О.В., Кирьянов К.В., Пыхова Ю.П., Святкина С.В., Кулешова Н.В. // Вестн. ННГУ. 2008. № 2. С. 54.

Chemical Stability of $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Ce, Pr and Nd) Compounds in Aqueous Solutions

O. V. Nipruk^{1,*}, K. A. Klinshova¹, O. N. Tumaeva¹, G. N. Chernorukov¹,
R. V. Abrazheev¹, and M. V. Kuzemko¹

¹ Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: nipruk@yandex.ru

Received July 18, 2024; revised October 22, 2024; accepted October 23, 2024

The chemical stability of $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) compounds in aqueous solutions in a wide range of medium acidity was studied. The acid-base intervals of the existence of compounds in aqueous solutions have been established, and solubility was determined. Based on the data obtained, the equilibrium constants of heterogeneous reactions and the Gibbs function of $\text{Ln}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{3.5}(\text{OH})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formation were calculated, solubility curves of the studied compounds were calculated, diagrams of the state of U(VI) and Ln(III) in aqueous solutions were constructed.

Keywords: uranium, rare earth elements, UOH compounds, chemical stability, aqueous solution, solubility