

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ И $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. О. В. Нипрук^{1,*}, К. А. Клиньшова¹, Г. Н. Черноруков¹,
А. А. Денисова¹, Р. В. Абражеев¹

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23а, Нижний Новгород, 603022 Россия
*e-mail: nipruk@yandex.ru

Поступило в редакцию 29 августа 2023 г.
После доработки 24 сентября 2023 г.
Принято к печати 25 сентября 2023 г.

Исследована химическая устойчивость соединений состава $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ в водных растворах. Установлены кислотно-основные границы существования этих соединений в водных растворах, идентифицированы продукты гидролиза, определена растворимость. На основании полученных данных вычислены константы равновесия реакций растворения, функции Гиббса образования и растворения $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$, рассчитаны кривые растворимости исследуемых соединений, диаграммы состояния U(VI) и Pb(II) в насыщенных водных растворах и в равновесных твердых фазах.

Ключевые слова: уран, свинец, PbUOH -соединения, водный раствор, растворимость, произведение растворимости

DOI: 10.31857/S0044460X23100104, **EDN:** PMTPRG

В атомной энергетике на предприятиях ядерного топливного цикла образуется большое количество радиоактивных отходов на всех технологических стадиях от добычи и переработки урановой руды до захоронения и хранения отработанного ядерного топлива. В этой связи неизбежно возникает экологически важная и очевидная проблема загрязнения окружающей среды не только ураном – основным компонентом ядерного топлива, но и продуктами его деления и распада. Свинец является постоянным спутником урана, так как образуется в результате радиоактивного распада наиболее распространенного в природе изотопа ^{238}U и технологически значимого ^{235}U . Для минимизации радиоактивного воздействия на биосферу необходимы научные знания об устойчивых химических формах совместного существования этих элемен-

тов и свойствах их индивидуальных кристаллических соединений.

Одной из вероятных форм связывания U(VI) и Pb(II) техногенного происхождения в окружающей среде являются уранилоксигидраты свинца (PbUOH -соединения). Они представляют собой индивидуальные кристаллические соединения сложного состава, принадлежащие к многочисленному семейству соединений урана(VI) с общей формулой $\text{M}_x^k[(\text{UO}_2)_y\text{O}_z(\text{OH})_{[(kx+2y)-2z]}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (UOH -соединения), где M^k – разнообразные одно-, двух- и трехвалентные элементы в степени окисления $+k$; x , y , z , n – положительные значения [1]. Соединения этого ряда могут образовываться при длительном контакте оксида урана, составляющего основу отработанного ядерного топлива, с водными растворами солей различных химических

Таблица 1. Известные PbUOH-соединения

Формула	Название	Pb:U	Ссылка
$\text{Pb}_3[(\text{UO}_2)_6\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_3$	Сприггит	1:2.00	[6]
$\text{Pb}_{6.16}\text{Ba}_{0.36}[(\text{UO}_2)_{14}\text{O}_{19}(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_{12}$	Волсендорфит	1:2.27	[7–11]
$\text{Pb}_{6.07}\text{Ca}_{0.68}[(\text{UO}_2)_{14}\text{O}_{18}(\text{OH})_5]\text{O}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{12.6}$		1:2.30	
$\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_4$	Сэйрит	1:2.50	[12]
$\text{Pb}_3[(\text{UO}_2)_8\text{O}_8(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_3$	Кюрит	1:2.67	[13–21]
$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_3$	Масюйит	1:3.00	[9, 22]
$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_3(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_4$	Фурмарьерит	1:4.00	[9, 23–25]
$\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})[(\text{UO}_2)_{10}\text{UO}_{12}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$	–	1:5.50	[26]
$\text{Pb}_{1.57}[(\text{UO}_2)_{10}\text{O}_6(\text{OH})_{11}](\text{H}_2\text{O})_{11}$	Вандендрисшеит	1:6.36	[9, 21, 27]

элементов [2–5]. UOH-Соединения обладают высокой химической, термической и радиационной устойчивостью, о чем свидетельствует их длительное существование в природных условиях в виде устойчивых минералов.

Все известные в настоящее время PbUOH-соединения представлены в табл. 1 в порядке увеличения молярного соотношения $x:y = \text{Pb:U}$, которое изменяется от 1:2 до 1:6.36. Для большинства известных соединений это соотношение лежит в интервале от 1:2 до 1:3. Практически все соединения этого ряда являются минералами и впервые найдены в месторождениях урана.

В исследовании PbUOH соединений можно выделить три этапа. Первый этап начался еще в начале 20-х годов прошлого столетия с открытия кюрита [13] и продлился несколько десятков лет. К началу 60-х годов кроме кюрита было известно о существовании таких минералов как фурмарьерит, масюйит, вандендрисшеит и волсендорфит. Эти первые исследования носили зачастую лишь описательный характер, иногда включали информацию о соотношении основных элементов в минерале и первичные кристаллографические характеристики [7, 8, 13, 14]. Однако впоследствии эти данные существенно корректировались и уточнялись, что происходит до настоящего времени. Ко второму этапу можно отнести работы, опубликованные в 70–80 годы прошлого столетия [9, 12, 15–17, 23]. В этот период была критически оценена, пересмотрена и дополнена информация о составе и строении известных минералов, проведены первые исследования их синтетических аналогов. Наиболее достоверные данные о PbUOH-соединениях с использованием современного оборудо-

вания получены на третьем этапе исследований с конца прошлого столетия и до настоящего времени [6, 10, 11, 18–22, 24–27]. В этот период были уточнены структуры большинства известных соединений [6, 10, 11, 18, 22, 24, 27], изучены их ИК и КР спектры [20, 21], открыт и изучен последний из известных минералов [6], впервые синтезировано неизвестное ранее PbUOH соединение [26], проведены предварительные исследования влияния агрессивной водной среды на поверхность некоторых соединений урана и свинца [19, 25]. Однако большая часть этих работ выполнена с использованием минералов, состав которых может существенно варьировать по содержанию структурообразующих элементов в зависимости от происхождения образцов. Об этом свидетельствует вариабельность составов одного и того же минерала в разных исследованиях. Изучение синтетических аналогов минералов проводилось лишь в нескольких работах [15, 18, 24].

Характерной особенностью строения большинства PbUOH-фаз является наличие выраженного слоистого мотива. В структуре этих соединений отрицательно заряженные слои, образованные тетрагональными UO_6 и/или пентагональными UO_7 бипирамидами урана, объединены в трехмерную кристаллическую решетку посредством катионных форм свинца и молекул воды, расположенных в межслоевом пространстве [10, 18, 23, 24, 27]. Исключение составляет единственное соединение, полученное в лабораторных условиях, которое имеет каркасное строение [26].

В работах [6, 17, 20, 21] исследованы ИК и КР спектры сприггита, кюрита и вандендрисшеита. В спектрах идентифицированы полосы колеба-

ний уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$, УОН-группы и H_2O . На основании проведенных исследований по соотношению Бартлетта и Куни [28] рассчитаны длины связей, которые хорошо согласуются с известными структурными данными. Эти результаты подтверждают принадлежность исследуемых соединений к группе УОН-соединений.

Термическая устойчивость кюрита исследована в работе [17]. Процесс дегидратации начинается при температурах ниже 100°C . Такие низкие температуры связаны с удалением молекул воды, удерживаемых в структуре соединения слабыми водородными связями. Процесс дегидратации протекает в несколько стадий и завершается при температурах $700\text{--}900^\circ\text{C}$ образованием устойчивых кристаллических уранатов свинца.

Любое направление использования минеральных и полученных в лаборатории соединений урана и свинца затрагивает вопросы их состояния в водных растворах. Авторы работ [19, 25] изучили изменения поверхности фурмарьита и кюрита под действием разбавленных водных растворов HCl , Na_2CO_3 , солей некоторых щелочных и щелочноземельных элементов при pH 2 и 10.5. Методами атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии они зафиксировали существенное нарушение упорядоченной структуры на поверхности образцов. Детальных исследований изменения состава твердой фазы или водного раствора они не проводили. Несмотря на существование многочисленных PbUOH -соединений к настоящему времени определена химическая устойчивость лишь синтетического аналога велсендорфита [29]. Авторы исследования ограничились определением растворимости в интервале кислотности от 3.90 до 6.10. Полученные значения растворимости находятся на уровне 10^{-5} моль/л и увеличиваются при переходе к более кислой среде. Расчет произведения растворимости и термодинамических констант по данным о растворимости авторы этой работы не проводили. С точки зрения термодинамики изучен лишь минерал кюрит [30].

Ранее в работе [31] нами получено индивидуальное кристаллическое соединение $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, изучено его строение и свойства методами рентгенографии, ИК спектроскопии и термогравиметрии. Представленная ра-

бота содержит результаты исследования состояния соединений состава $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ в насыщенных водных растворах. Установлены кислотно-основные интервалы существования этих соединений в водных растворах, определена растворимость в широком интервале кислотности. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета констант равновесия гетерогенных реакций растворения, функций Гиббса растворения и образования исследуемых соединений и моделирования их состояния в водных растворах в зависимости кислотности среды.

Кислотно-основные интервалы существования и гидролиз соединений $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ в водных растворах. В результате проведенных исследований установлено, что существенное влияние на состояние исследуемых соединений в растворах оказывает кислотность водной среды. В зависимости от pH раствора изменяется состав и структура твердой фазы, растворимость, концентрации и ионно-молекулярные формы U(VI) и Pb(II) .

Исследуемые кристаллические соединения урана и свинца характеризуются широкими кислотно-основными интервалами устойчивости в водных растворах. При этом границы существования $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ близки, оба соединения сохраняют свою структуру при взаимодействии с водными растворами в диапазоне pH от 2 до 13. В этом интервале pH в равновесии с водным раствором находится кристаллическая твердая фаза, не содержащая каких-либо труднорастворимых продуктов гидролиза исследуемых соединений. Это можно видеть из рис. 1, на котором представлены типичные рентгенограммы донной фазы в различных интервалах pH.

В сильнокислой среде при $\text{pH} < 2$ кристаллическая структура исследуемых соединений урана и свинца разрушается и в равновесии с водным раствором находится аморфная фаза (рис. 1). В сильнощелочной среде, созданной гидроксидом натрия, соединения $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гидролизуются и в равновесии с раствором находится диурат натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, о чем свидетельствуют результаты рентгенографических исследований твердой фазы

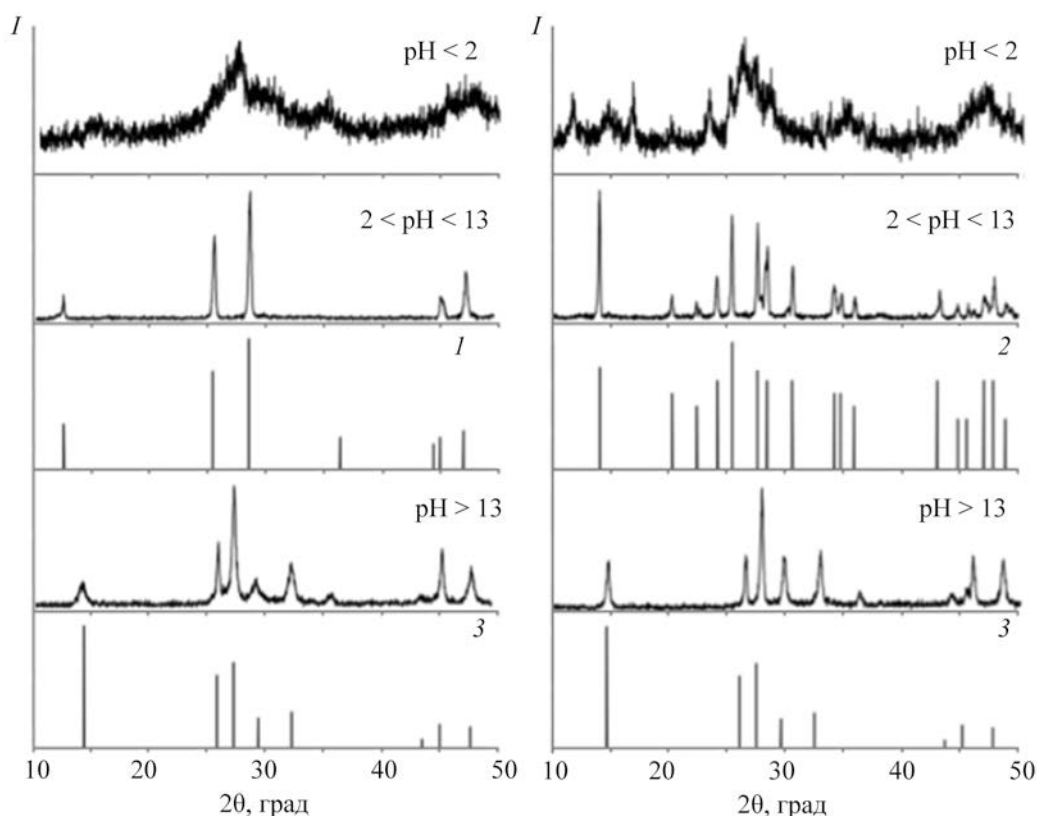
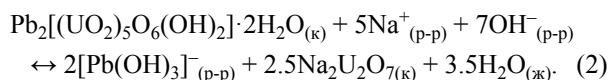
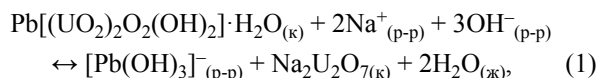


Рис. 1. Рентгенограммы твердых фаз в равновесных гетерогенных системах $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{кр})}$ –водный раствор (а) и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{кр})}$ –водный раствор (б) и литературные штрих-рентгенограммы: 1 – $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [31], 2 – $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12], 3 – $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ [32].

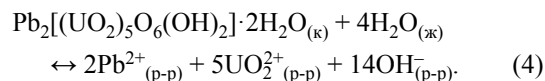
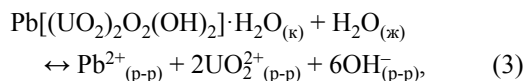
(рис. 1) [32]. На основании экспериментальных данных щелочной гидролиз исследуемых соединений урана и свинца можно отобразить уравнениями следующих химических реакций (1), (2):



Растворимость $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ в водных растворах. Растворимость исследуемых соединений определяется концентрацией урана(VI) c_{U} и свинца(II) c_{Pb} в водном растворе, находящемся в равновесии с твердой фазой. В табл. 2 представлены результаты химического анализа водных растворов исследуемых гетерогенных систем при различной кислотности.

Расчет констант равновесия реакций растворения и функций Гиббса. С использованием полученных экспериментальных данных о растворимости рассчитаны константы равновесия реакций растворения исследуемых соединений.

Переход труднорастворимых соединений урана и свинца в водный раствор представлен следующими уравнениями реакций (3), (4).



Константы равновесия этих гетерогенных реакций при условии постоянства активности компонентов твердой фазы и молекул воды можно записать следующим образом:

Таблица 2. Концентрации U(VI) и Pb(II) в насыщенных водных растворах соединений $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25°C)^a

Растворитель	pH, c_U , c_{Pb} , М	$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1×10^{-1} М. HClO_4	pH	2.15	2.30
	c_U	$(1.20 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	$(5.18 \pm 0.11) \times 10^{-3}$
	c_{Pb}	$(1.89 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(2.07 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
1×10^{-2} М. HClO_4	pH	3.34	2.82
	c_U	$(4.08 \pm 0.21) \times 10^{-5}$	$(3.83 \pm 0.18) \times 10^{-4}$
	c_{Pb}	$(1.99 \pm 0.11) \times 10^{-5}$	$(1.47 \pm 0.06) \times 10^{-4}$
1×10^{-3} М. HClO_4	pH	4.52	3.42
	c_U	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-7}$	$(3.87 \pm 0.19) \times 10^{-5}$
	c_{Pb}	$< 9 \times 10^{-7}$	$(1.43 \pm 0.09) \times 10^{-5}$
1×10^{-4} М. HClO_4	pH	5.16	5.12
	c_U	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-8}$	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-8}$
	c_{Pb}	$< 9 \times 10^{-7}$	$< 9 \times 10^{-7}$
1×10^{-1} М. NaOH	pH	12.79	12.86
	c_U	$(9.9 \pm 1.8) \times 10^{-8}$	$(3.10 \pm 0.77) \times 10^{-7}$
	c_{Pb}	$< 9 \times 10^{-7}$	$< 9 \times 10^{-7}$
1 М. NaOH	pH ^b	14.00	14.00
	c_U	$(2.31 \pm 0.14) \times 10^{-6}$	$(2.45 \pm 0.16) \times 10^{-6}$
	c_{Pb}	$< 9 \times 10^{-7}$	$< 9 \times 10^{-7}$

^a В таблице представлены только те концентрации растворителя, при которых концентрация урана и свинца находится выше предела обнаружения [$c_{\min}(\text{U})$ 1×10^{-8} М., $c_{\min}(\text{Pb})$ 9×10^{-7} М.].

^b Рассчитано по концентрации NaOH.

$$K_{S1} = a(\text{Pb}^{2+})a(\text{UO}_2^{2+})^2a(\text{OH}^-)^6, \quad (5)$$

$$K_{S2} = a(\text{Pb}^{2+})^2a(\text{UO}_2^{2+})^5a(\text{OH}^-)^{14}. \quad (6)$$

Расчет активностей ионов, фигурирующих в уравнениях (5) и (6) проводили с учетом различных ионно-молекулярных форм урана(VI) и свинца(II) в водных растворах (табл. 3) [33–35].

Для этого аналитические концентрации урана c_U и свинца c_{Pb} , приведенные в табл. 1, выражали через активности уранил-иона $a(\text{UO}_2^{2+})$ и ионов свинца $a(\text{Pb}^{2+})$ с использованием уравнений следующего вида:

$$c_U = \frac{a(\text{UO}_2^{2+})}{\gamma_2} + \sum_i \frac{iK_{Uij}a(\text{UO}_2^{2+})^i}{a(\text{H}^+)^j \gamma_{(2i-j)}}, \quad (7)$$

$$c_{\text{Pb}} = \frac{a(\text{Pb}^{2+})}{\gamma_2} + \sum_i \frac{iK_{\text{Pb}}a(\text{Pb}^{2+})^i}{a(\text{H}^+)^j \gamma_{(2-p)}}, \quad (8)$$

где K_{Uij} и K_{Pb} – константы равновесия гомогенных реакций (табл. 3), γ – коэффициенты активности ионов.

Коэффициенты активности ионов рассчитывали по уравнению Дебая–Хюккеля с учетом теории специфического ионного взаимодействия (9) [34].

$$\lg \gamma_z = -\frac{z^2 0.5090 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} + \sum_m \varepsilon_{z,m,I} c_m, \quad (9)$$

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

Решением уравнений (7), (8) находили активности $a(\text{UO}_2^{2+})$ и $a(\text{Pb}^{2+})$, затем по уравнениям (5) и (6) рассчитывали значения соответствующих констант. Усредненные значения K_S для исследуемых соединений представлены в табл. 4. Расчетные значения в целом сопоставимы с константами для идентичных по составу УОН-соединений других

Таблица 3. Ионно-молекулярные формы урана(VI) и свинца(II) и константы их образования в водных растворах [33–35]

Уравнение реакции	Константа равновесия	
	обозначение	значение
Гомогенные равновесия		
Общее уравнение реакции $i\text{UO}_2^{2+} + j\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_i(\text{OH})_j^{(2i-j)} + j\text{H}^+$		
Константа равновесия K_{ij}		
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	K_{11}	5.6×10^{-6}
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_{12}	7.1×10^{-13}
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^{-} + 3\text{H}^+$	K_{13}	5.6×10^{-21}
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	K_{14}	4.0×10^{-33}
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	K_{21}	2.0×10^{-3}
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	K_{22}	2.4×10^{-6}
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	K_{34}	1.3×10^{-12}
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{+} + 5\text{H}^+$	K_{35}	2.8×10^{-16}
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^{-} + 7\text{H}^+$	K_{37}	6.3×10^{-33}
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^{-} + 7\text{H}^+$	K_{47}	1.3×10^{-22}
Общее уравнение реакции $\text{M}^{2+} + p\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{M}(\text{OH})_p^{(2-p)} + p\text{H}^+$		
Константа равновесия K_p		
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$	K_1	7.1×10^{-7}
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	K_2	1.1×10^{-28}
$\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pb}(\text{OH})_3^{-} + 3\text{H}^+$	K_3	9.9×10^{-29}
Гетерогенные равновесия		
Константа равновесия K_S		
$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})} \leftrightarrow \text{UO}_2^{2+}_{(\text{р-р})} + 2\text{OH}^{-}_{(\text{р-р})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$		1.9×10^{-22}
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_{7(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \leftrightarrow 2\text{Na}^{+}_{(\text{р-р})} + 2\text{UO}_2^{2+}_{(\text{р-р})} + 6\text{OH}^{-}_{(\text{р-р})}$		6.6×10^{-57}
$\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{т})} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{р-р})} + 2\text{OH}^{-}_{(\text{р-р})}$		4.7×10^{-16}

Таблица 4. Термодинамические константы соединений урана(VI) и свинца(II)

Константа	$\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$-\lg K_S$	76.2 ± 1.2	178.0 ± 1.9
$-\Delta_r G^0$, кДж/моль	435 ± 7	1016 ± 11
$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	3070 ± 13	7080 ± 30

элементов, однако, свидетельствуют о меньшей растворимости соединений свинца и урана по сравнению с аналогичными соединениями щелочных и щелочноземельных элементов [36].

Расчетные значения K_S использовали для вычисления функций Гиббса образования исследуемых соединений урана и свинца. Вычисления проводили по следующим уравнениям (10)–(13).

$$\Delta G_{r1}^0 = -RT \ln K_{S1}, \quad (10)$$

$$\Delta G_{r2}^0 = -RT \ln K_{S2}, \quad (11)$$

$$\Delta G_{f1}^0 = \Delta G_f^0(\text{Pb}^{2+}) + 2\Delta G_f^0(\text{UO}_2^{2+}) + 6\Delta G_f^0(\text{OH}^-) - \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta G_{r1}^0, \quad (12)$$

$$\Delta G_{f2}^0 = 2\Delta G_f^0(\text{Pb}^{2+}) + 5\Delta G_f^0(\text{UO}_2(\text{OH})_2) + 14\Delta G_f^0(\text{OH}^-) - 4\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta G_{r2}^0, \quad (13)$$

где ΔG_f^0 – стандартные функции Гиббса образования ионов или веществ [33–35]; индекс 1 относится к соединению $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, индекс 2 – к $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ΔG_{r1}^0 и ΔG_{r2}^0 – стандартная функция Гиббса химической реакции (3) или (4).

Расчет кривых растворимости соединений и диаграмм состояния U(VI) и Pb(II) в водных растворах. Расчет кривых растворимости $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ в водных растворах и диаграмм состояния урана (VI) и свинца (II) в гетерогенных водно-солевых системах проводили на основании полученных значений K_s . При вычислении учитывали, что равновесные гетерогенные системы наряду с первичными исследуемыми соединениями могут содержать соединения вторичного происхождения, такие как $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Для расчетов была составлена система уравнений, представляющая собой три блока. Первый блок включает уравнения (7), (8), которые учитывают гомогенные равновесия между различными ионными и молекулярными формами урана(VI) и свинца(II) в водных растворах.

Второй блок уравнений представляет собой константы равновесия гетерогенных реакций растворения соединений первичного и вторичного происхождения (табл. 3). В него наряду с уравнением (5) или (6) входят уравнения (14)–(16):

$$K_s(\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}) = a(\text{UO}_2^{2+})a(\text{OH}^-)^2, \quad (14)$$

$$K_s(\text{Pb}(\text{OH})_2) = a(\text{Pb}^{2+})a(\text{OH}^-)^2, \quad (15)$$

$$K_s(\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7) = a(\text{Na}^+)^2a(\text{UO}_2^{2+})^2a(\text{OH}^-)^6. \quad (16)$$

Третий блок состоит из уравнений, которые учитывают распределение урана(VI) и свинца(II) между различными компонентами твердой фазы и раствором в равновесной гетерогенной системе (17), (18).

$$y \frac{m^0(\text{PbUOH})}{M(\text{PbUOH})} = c_{\text{U}}V + \sum \frac{m_L \omega_{\text{U},L}}{M(\text{U})}, \quad (17)$$

$$x \frac{m^0(\text{PbUOH})}{M(\text{PbUOH})} = c_{\text{Pb}}V + \sum \frac{m_L \omega_{\text{Pb},L}}{M(\text{Pb})}, \quad (18)$$

где $m^0(\text{PbUOH})$ – масса первичного PbUOH соединения; V – объем исходного раствора HClO_4 , H_2O или NaOH ; M – молярная масса; m_L – масса компонента L твердой фазы; L – PbUOH , $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$; $\omega_{\text{U},L}$, $\omega_{\text{Pb},L}$ – массовая доля урана(VI) и свинца(II) в L ; x и y – число атомов свинца и урана в формульной единице исследуемого соединения.

При заданных значениях pH, объемах равновесных растворов и начальной массе исследуемого соединения рассчитывали активности ионов $a(\text{UO}_2^{2+})$, $a(\text{Pb}^{2+})$, общую концентрацию c_{U} , c_{Pb} в растворе и массы соединений первичного и вторичного происхождения m_L , находящихся в равновесной гетерогенной системе. На базе вычисленных параметров строили кривые растворимости и диаграммы состояния урана (VI) и свинца (II) в твердой фазе и насыщенном водном растворе.

На рис. 2 сплошными линиями представлены расчетные зависимости, точками нанесены экспериментальные данные. Из этого рисунка видно достаточно хорошее согласование расчетных кривых с экспериментальными результатами. Так, проведенные расчеты (рис. 2а) подтверждают широкий кислотно-основной интервал существования исследуемых соединений в равновесии с водными растворами, образование соединений вторичного происхождения, таких как $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$, а также невозможность превращения одного кристаллического PbUOH -соединения в другое в условиях эксперимента при 25°C. Образование вторичных соединений в сильнощелочной среде можно объяснить их меньшей растворимостью по сравнению с PbUOH -соединениями. Это видно из рис. 3, на котором представлены расчетные зависимости $\lg S$ от pH для соединений урана и свинца первичного и вторичного происхождения, рассчитанные из предположения их химической устойчивости и стехиометрического растворения во всем кислотно-основном интервале. Растворимость $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в сильнощелочной среде ниже, чем $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что способствует растворению PbUOH -фаз и образованию менее рас-

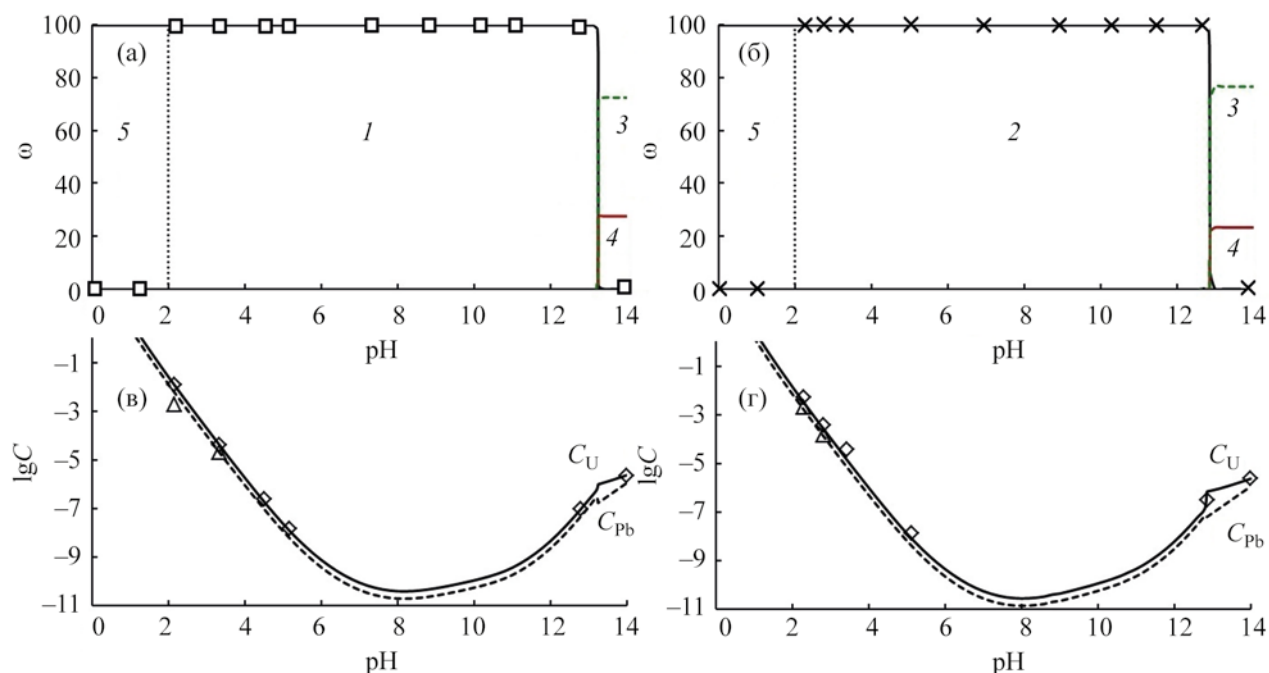


Рис. 2. Состояние равновесных гетерогенных систем $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ –водный раствор (а, в) и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ –водный раствор (б, г) (расчетные кривые – сплошные линии, экспериментальные значения – точки). (а, б) – зависимость массовой доли ω компонентов донной фазы от кислотности среды: 1 – $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, 4 – $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 5 – аморфная фаза; (в, г) – зависимость концентраций U(VI) (сплошная линия, ромб), Pb(II) (пунктирная линия, треугольник) в растворе от кислотности среды.

творимых соединений. Из рис. 3 также можно сделать вывод о невозможности образования в исследуемых гетерогенных системах гидратированного оксида урана $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поскольку его растворимость во всем кислотно-основном интервале

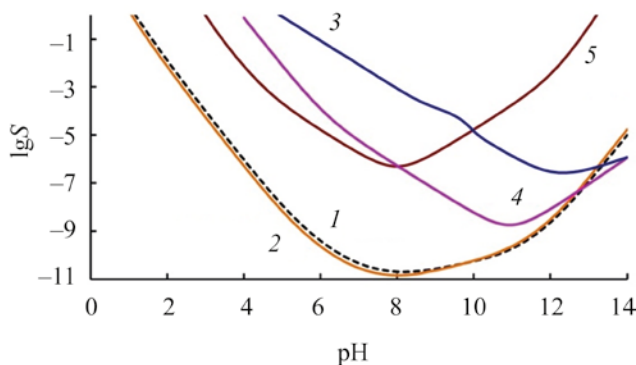


Рис. 3. Расчетные кривые растворимости $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ (1), $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (2), $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (3), $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (4), $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) (расчет проведен из предположения химической стабильности соединений во всем интервале pH).

выше, чем растворимость $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Все эти выводы хорошо согласуются с данными эксперимента.

Из рис. 2б видно, что в интервале кислотности, в котором соединения $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сохраняют свою структуру, наблюдается их конгруэнтное растворение. Об этом свидетельствует переход урана и свинца в водную фазу в соотношениях, соответствующих стехиометрии соединений. Отклонение от стехиометрии для $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ при pH 2.15 ($c_{\text{U}}/c_{\text{Pb}} = 6$) может быть обусловлено частичным разрушением кристаллической структуры соединения с образованием некоторого количества аморфной фазы вблизи границы устойчивости. Возможными продуктами реакции могут быть аморфные фазы, в которых соотношение $\text{Pb}:\text{U} > 1:2$.

В сильнощелочной среде, где наблюдается щелочной гидролиз исследуемых соединений, стехиометрическое соотношение c_{U} и c_{Pb} нарушается.

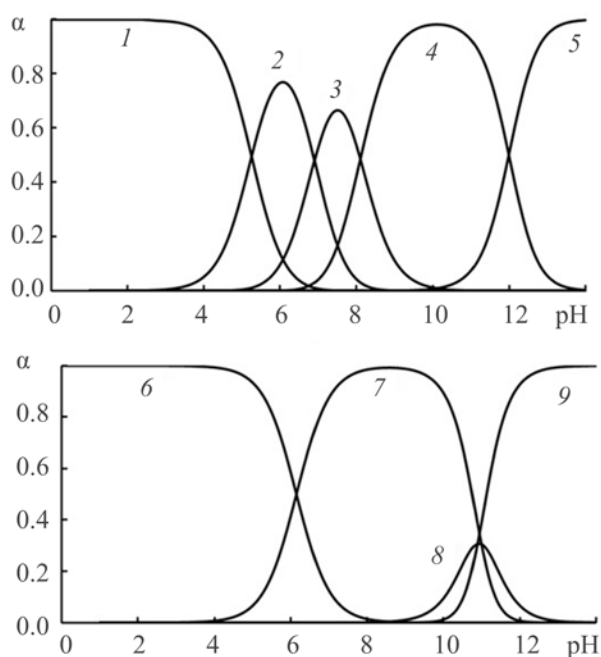


Рис. 4. Диаграммы состояния урана(VI) и свинца(II) в насыщенных водных растворах исследуемых соединений. 1 – UO_2^{2+} , 2 – UO_2OH^+ , 3 – $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$, 4 – $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, 5 – $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, 6 – Pb^{2+} , 7 – PbOH^+ , 8 – $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$, 9 – $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$.

Растворимость $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах существенно изменяется в зависимости от pH водного раствора. Расчеты показывают, что растворимость ($S = c_{\text{U}}/x = c_{\text{Pb}}/y$) исследуемых соединений урана и свинца минимальна в слабощелочной среде и при pH 8 находится на уровне 10^{-11} моль/л. Адекватность полученных значений косвенно подтверждают и экспериментальные данные, свидетельствующие о концентрации урана(VI) и свинца(II) в этих растворах ниже предела обнаружения используемых методик $c_{\min}(\text{U}) = 1 \times 10^{-8}$ М., $c_{\min}(\text{Pb}) = 9 \times 10^{-7}$ М. При этом растворимость исследуемых соединений резко возрастает в присутствии кислоты (10^{-2} М. при pH 2) или щелочи (10^{-7} М. при pH 13), что хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Аналогичная тенденция наблюдается и для других УОН-соединений [37, 38]. При одинаковой кислотности растворимости обоих соединений урана и свинца совпадают в пределах порядка.

Диаграммы состояния урана(VI) и свинца(II) в насыщенных водных раство-

рах соединений $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в целом идентичны и в качестве примера на рис. 4 представлены диаграммы для системы $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ – водный раствор. Из рис. 4 видно отсутствие в насыщенных водных растворах конденсированных ионно-молекулярных форм урана(VI), что может быть обусловлено низкой растворимостью исследуемых соединений в нейтральной среде, в которой возможно образование таких форм. Это согласуется с отсутствием коллоидных частиц в исследуемых растворах, что установлено нефелометрическим методом.

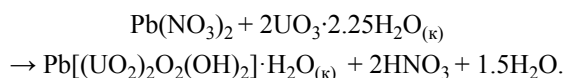
Из диаграмм видно, что при pH 8, при котором наблюдается минимум растворимости в растворе находятся формы урана и свинца с минимальным зарядом, что, наряду с минимальной концентрацией H^+ и OH^- , обеспечивает наименьшее электростатическое взаимодействие компонентов раствора с кристаллической структурой соединения. Увеличение и уменьшение pH приводит к образованию в растворе ионных форм урана и свинца с большим зарядом и увеличению растворимости соединений.

Таким образом, исследовано состояние $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах. Установлено, что оба соединения урана и свинца характеризуются высокой химической устойчивостью, которая проявляется в широких кислотно-основных интервалах существования и низкой растворимости. Показано, что соединения сохраняют свою структуру в равновесии с водным раствором в интервале pH от pH 2 до pH 13. За пределами установленного интервала кристаллическая решетка исследуемых соединений разрушается. Растворимость исследуемых соединений изменяется на несколько порядков в зависимости от кислотности среды. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета констант равновесия гетерогенных реакций растворения и моделирования состояния системы в широком интервале pH от 0 до 14.

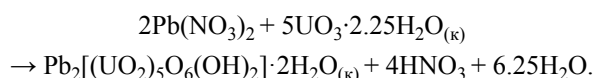
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Исследуемые соедине-

ния урана и свинца синтезировали взаимодействием синтетического аналога скупита $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ с водными растворами $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в мольном соотношении 1:5 в гидротермальных условиях. Фаза $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ была получена путем выдерживания стального герметичного реактора с реакционной смесью в течение 20 ч по следующей реакции:



При синтезе в аналогичных условиях в течение 40 ч была получена фаза $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по реакции:



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

Фазовую индивидуальность полученных соединений подтверждали рентгенографически, сравнивая рентгенограммы образцов с известными литературными данными [31, 12]. Массовую долю H_2O в образцах определяли гравиметрическим методом, путем прокаливания соединений массой 0.1–0.2 г при 600°C до постоянной массы. Элементный анализ синтезированных соединений проводили методом рентгенофлуоресцентной спектromетрии после растворения прокаленных образцов в азотной кислоте. Содержание урана и свинца определяли методом градуировочного графика по линиям UL_α и PbL_β . Стандартные растворы готовили растворением UO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в азотной кислоте. Определенное содержание элементов твердой фазы совпадало с теоретическими значениями в пределах относительной погрешности 0.5%.

Исследование состояния соединений $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах. Для исследования состояния полученных соединений в водных растворах образцы массой 0.5–1.5 г помещали в пластиковые емкости и заливали водным раствором хлорной кислоты, гидроксида натрия или дистиллированной водой. Содержимое емкостей выдерживали при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$

в течение нескольких месяцев, периодически перемешивали и измеряли значение pH. После установления постоянного значения pH осадок отделяли от раствора центрифугированием, высушивали при комнатной температуре и исследовали методом рентгенофазового анализа. В насыщенных водных растворах определяли содержание урана(VI) и свинца(II) спектрофотометрическими методами. Концентрацию урана(VI) в анализируемых водных растворах устанавливали по поглощению его комплекса с арсеназо III (λ_{max} 650 нм, pH 3) [39]. Анализ водных растворов на содержание Pb(II) проводили по реакции с ксиленоловым оранжевым (λ_{max} 577 нм, pH 5) [40].

Приборы и оборудование. Измерения pH водных растворов проводили с помощью pH-метра pH-410 (Аквилон) со стеклянным электродом ЭСК-10601/7. 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). 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). Используемые реактивы имели квалификацию ХЧ. Растворы NaOH без CO_2 готовили, как описано в работе [41]. Статистическую обработку результатов и математическое моделирование гетерогенных систем проводили с помощью программного обеспечения Mathcad 2000 Professional.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (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. 21. P. 2158. 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. Sino 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. Brugger J., Krivovichev S.V., Berlepsch P., Meisser N., Ansermet S., Armbruster T. // Am. Mineral. 2004. Vol. 89. P. 339. doi 10.2138/am-2004-2-312
7. Protas J. // Compt. Rend. Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. 1957. Vol. 244. P. 2942.
8. Fleischer M. // Am. Mineral. 1957. Vol. 42. P. 919.
9. Deliens M. // Mineral. Mag. 1977. Vol. 41. P. 51.
10. Burns P.C. // Am. Mineral. 1999. Vol. 84. P. 1661.
11. Plasil J. // Bull. Mineral. Petrolog. 2020. Vol. 28. № 2. P. 322. doi 10.46861/bmp.28.322
12. Piret P., Deliens M., Piret-Meunier J., Germain G. // Bull. Mineral. 1983. Vol. 106. P. 299. doi 10.3406/bulmi.1983.7709
13. Schoep A. // Compt. Rend. de l'Académie des Sciences de Paris. 1921. Vol. 173. P. 1186.
14. Palache C. // Am. Mineral. 1934. Vol. 19. P. 309.
15. Mereiter K. // Tscher. Miner. Petrog. 1979. Vol. 26. P. 279.
16. Taylor J.C., Stuart W.L., Mumme I.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43. N 10. P. 2419.
17. Čejka J., Muck A., Urbanec Z. // Thermochem. Acta. 1985. Vol. 93. P. 637. doi 10.1016/0040-6031(85)85160-1
18. Li Y., Burns P.C. // Can. Mineral. 2000. Vol. 38. P. 727.
19. Schindler M., Mandaliev P., Hawthorne F.C., Putnis A. // Can. Mineral. 2006. Vol. 44. P. 415.
20. Frost R.L., Čejka J., Ayoko G.A., Weier M.L. // Polyhedron. 2007. Vol. 26. P. 3724. doi 10.1016/j.poly.2007.04.023
21. Frost R.L., Čejka J., Weier M.L. // J. Raman Spectrosc. 2007. Vol. 38. P. 460. doi 10.1002/jrs.1669
22. Burns P.C., Hancher J.M. // Can. Mineral. 1999. Vol. 37. P. 1483.
23. Piret P. // Bull. Mineral. 1985. Vol. 108. P. 659. doi 10.3406/bulmi.1985.7882
24. Li Y., Burns P.C. // Can. Mineral. 2000. Vol. 38. P. 737.
25. Schindler M., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 2007. Vol. 45. P. 963. doi 10.2113/gscanmin.45.4.963
26. Li Y., Burns P.C. // Can. Mineral. 2000. Vol. 38. P. 1433.
27. Burns P.C. // Am. Mineral. 1997. Vol. 82. P. 1176.
28. Bartlett J.R., Cooney R.P. // J. Mol. Struct. 1989. Vol. 193. P. 295.
29. Vochten R., Haverbeke L. // Mineral. Petrol. 1990. Vol. 43. P. 65.
30. Navrotsky A., Shvareva T., Guo X., Rock P.A. In: Mineralogical Association of Canada Short. Winnipeg MB, 2013. Ch. 4. P. 1.
31. Черноуруков Н.Г., Нупрук О.В., Абражеев Р.В., Чаплиева К.А. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 9. С. 1414.; Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Abrazheev R.V., Chaplieva K.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 9. P. 1987. doi 10.1134/S1070363216090024
32. Ковба Л.М. // Радиохимия. 1972. Т. 14. С. 727.
33. 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.
34. Grenthe I., Fuger J., Koning R., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H. Chemical thermodynamics of uranium. Amsterdam: North-Holland, 2004. 715 p.
35. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, 1965–1981. Вып. I–X.
36. 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
37. Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Chaplieva K.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 314 (2). P. 1405. doi 10.1007/s10967-017-5462-0
38. Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Klinshova K.A., Tumaeva O.N., Sokolov D.V. // New J. Chem. 2021. Vol. 45. T 22. P. 9922. doi 10.1039/D1NJ01414E
39. Марков В.К., Верный Е.А., Виноградов А.В., Елинсон С.В., Клыгин А.Е., Моисеев И.В. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 502 с.
40. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.
41. Киселева Е.К., Сусленикова В.М. Справочное руководство по приготовлению титрованных растворов и установке их титров. Л.: Типолитография ЛКВВИА им. А. Ф. Можайского, 1959. 197 с.

Chemical Stability of $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ Compounds in Aqueous Solutions

O. V. Nipruk^{a,*}, K. A. Klinshova^a, G. N. Chernorukov^a, A. A. Denisova^a, and R. V. Abrazheev^a

^a Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: nipruk@yandex.ru, nipruk@chem.unn.ru

Received August 29, 2023; revised September 24, 2023; accepted September 25, 2023

The chemical stability of $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ compounds in aqueous solutions was studied. The acid-base boundaries of the existence of these compounds in aqueous solutions were established, the hydrolysis products were identified, and the solubility was determined. Based on the data obtained, the equilibrium constants of dissolution reactions, the Gibbs functions of the formation and dissolution of $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2$, were calculated, the solubility curves of the compounds under study, and the phase diagrams of U(VI) and Pb(II) in saturated aqueous solutions and in equilibrium solid phases were calculated.

Keywords: uranium, lead, PbUOH compounds, aqueous solution, solubility, solubility product