

На правах рукописи

И. И. ЛИПИЛИНА

**Исследование плотности, теплоемкости,
теплоты растворения и структуры
водных растворов хлорида и нитрата
уранила**

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

34393 -

76m

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

На правах рукописи

И. И. ЛИПИЛИНА

Исследование плотности, теплоемкости,
теплоты растворения и структуры
водных растворов хлорида и нитрата
уранила

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель —
член-корреспондент АН СССР
А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

Москва, 1955 г.

I

Д. И. Менделеев в 8 издании «Основ химии» 1906 г. писал: «Убежденный в том, что исследование урана, начиная с его природных источников, поведет еще ко многим новым открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет предметов для новых исследований, особо тщательно занимается урановыми соединениями». Не прошло и 40 лет с тех пор, как были написаны эти слова, как исследования урана привели к открытиям исключительного значения, положившим начало использованию ядерной энергии. В наше время уже нет необходимости доказывать значение работ в данной области химии.

Среди соединений урана значительную роль играют соли уранила. В настоящей работе в качестве объектов изучения были выбраны две соли уранила, хлорид и нитрат. Целью исследования было изучение плотности, теплоемкости, теплоты растворения этих солей в воде и водных растворах кислот и структуры водных растворов, содержащих уранил — ион.

Рассмотрение литературных данных, начиная с работ Пелиго и Д. И. Менделеева и кончая работами, опубликованными в самые последние годы, показывает, что, вопреки мнению некоторых химиков, отрицавших само существование иона уранила, UO_2^{++} , его присутствие можно считать твердо установленным в ряде соединений урана. В водных растворах такие соли уранила, как хлорид и нитрат, являются 2—1 электролитами. В разбавленных растворах они полностью диссоциированы. Различными методами, в том числе и методом радиоактивных изотопов, доказано наличие в растворах этих солей иона уранила. На основании рентгенографических и спектрографических исследований выяснена конфигурация и размеры иона уранила. Он имеет как в кристаллах, так и в растворах линейную (или очень близкую к линейной) форму.

Литературные данные о свойствах водных растворов хлорида и нитрата уранила ограничены и неполны. Между тем, изучение их зависимости от концентрации имеет немалое значение при рассмотрении общих вопросов теории растворов, поскольку уранил является своеобразным сложным катионом, резко отличным от простых одно-

атомных ионов. Особенно важным представлялось нам изучение структуры растворов, а также энергетических и объемных свойств.

II

Д. И. Менделеев в своем классическом труде «Исследование водных растворов по удельному весу» показал важность изучения удельного веса растворов для познания их природы. Разработка ряда новых методов исследования отнюдь не уменьшает важности и необходимости изучения удельного веса. В последние годы в практику вошел особый метод обработки экспериментальных результатов, заключающийся в определении кажущегося моляльного объема соли в растворах электролитов (φ_v) и в вычислении кажущегося моляльного объема соли в растворе при бесконечном разбавлении (φ_v^0). Для целого ряда водных растворов электролитов оправдывается линейная зависимость φ_v от квадратного корня из моляльной концентрации, m :

$$\varphi_v = \varphi_v^0 + S_v \sqrt{m},$$

где S_v — коэффициент пропорциональности.

Определение плотности водных растворов нитрата и хлорида уранила производилось пикнометрическим методом. Пикнометр был кварцевый, объемом в 38 мл, с капиллярной шейкой длиной 125 мм и внутренним диаметром 1,7 мм. Измерения велись при $25^\circ \pm 0,003^\circ$. Нами были приготовлены чистейшие препараты хлорида и нитрата уранила. Вода, употреблявшаяся в опытах, имела электропроводность $8 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$. Точность определения плотности составляла 0,01%.

Плотность растворов нитрата уранила была изучена в интервале моляльных концентраций от $m = 0,01$ до $m = 2,79$ (т. е. от 0,4 до 52,4%, весовых); всего изучено 32 состава. Плотность растворов хлорида уранила исследовалась в интервале моляльных концентраций от $m = 0,005$ до $m = 0,21$ (т. е. от 0,2 до 6,7%, весовых) — всего 9 составов.

На основании экспериментальных результатов нами даны эмпирические уравнения, выражающие плотность и кажущийся моляльный объем растворов при изученных условиях, т. е. при 25° и в указанных пределах концентраций. Плотность d водных растворов нитрата уранила выражается уравнением:

$$d_{4^\circ}^{25^\circ} = \frac{394,086 m + 1000}{(66,37 + 4,68 \sqrt{m}) m + 1002,9},$$

кажущийся моляльный объем нитрата уранила в водном растворе уравнением:

$$\varphi_{V \text{ uO}_2(\text{NO}_3)_2} = 66,37 + 4,68 \sqrt{m}$$

При бесконечном разведении этот объем будет равен:

$$\varphi_{V \text{ uO}_2(\text{NO}_3)_2}^0 = 66,4 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Плотность водных растворов хлорида уранила выражается уравнением:

$$d_{4^\circ}^{25^\circ} = \frac{340,984 m + 1000}{(43,28 - 17,06 \sqrt{m}) m + 1002,9}$$

кажущийся моляльный объем хлорида уранила в водном растворе уравнением:

$$\varphi_{V \text{ uO}_2\text{Cl}_2} = 43,28 + 17,06 \sqrt{m}$$

При бесконечном разведении он равен:

$$\varphi_{V \text{ uO}_2\text{Cl}_2}^0 = 43,3 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Линейный ход зависимости $\varphi_V (\sqrt{m})$ для водных растворов нитрата уранила иллюстрируется рис. 1. Для хлорида уранила кривая имеет аналогичный вид.

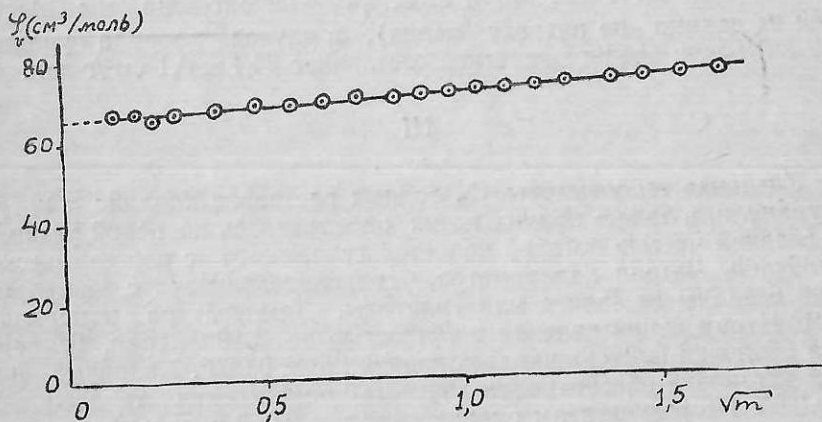


Рис. 1. Зависимость $\varphi_V (\sqrt{m})$ для водных растворов нитрата уранила при 25°.

Для разделения найденного по экспериментальным данным кажущегося моляльного объема соли при бесконечном разведении на ионные составляющие предложено несколько способов (систем). Каждая из таких систем исходит из определенных предположений, однако, в настоящее время еще трудно с уверенностью сказать, какая из них является действительно абсолютной, т. е. дает действительные (а не относительные) значения ионных составляющих. Система Фаянса и Джонсона (1942 г.) исходит из предположения, что кажущийся моляльный объем иона NH_4^+ и иона Cl^- равен в отдельности объему одного моля воды. Система А. Ф. Капустинского, С. И. Дракина, Б. М. Якушевского (1953 г.) строится в предположении, что кажущиеся моляльные объемы иона Cs^+ и иона I^- равны. Беря в основу ту или иную систему и используя уже имеющиеся данные о кажущихся моляльных объемах различных ионов, можно вычислить объем вновь изученного нами иона уранила, UO_2^{++} . В системе Фаянса и Джонсона кажущийся моляльный объем иона уранила при бесконечном разбавлении равен $7,6 \text{ см}^3/\text{г-ион}$ в случае нитрата уранила и $7,3 \text{ см}^3/\text{г-ион}$ в случае хлорида уранила; среднее значение составляет $7,4 \pm 0,1 \text{ см}^3/\text{г-ион}$. Близкое совпадение величин кажущихся моляльных объемов иона уранила, определенных по растворам двух разных солей, хлорида и нитрата, говорит о том, что для изученных растворов кажущийся моляльный объем соли при бесконечном разведении аддитивно складывается из соответствующих ионных величин. В системе А. Ф. Капустинского, С. И. Дракина и Б. М. Якушевского получаем: в случае нитрата уранила $23,2 \text{ см}^3/\text{г-ион}$ (при этом φ_v^0 нитрат-иона мы вычислили из данных по нитрату калия), в случае хлорида уранила $22,9 \text{ см}^3/\text{г-ион}$; среднее значение составляет $23,1 \pm 0,1 \text{ см}^3/\text{г-ион}$.

III

Удельная теплоемкость C_p водных растворов хлорида и нитрата уранила, а также иодида цезия определялась на новой установке, главной частью которой является калориметр с изотермической оболочкой. Детали калориметра, соприкасающиеся с раствором, были сделаны из золота или платины. Температура измерялась термометром сопротивления с точностью до $3 \cdot 10^{-4}$ град. Температура оболочки поддерживалась равной $25^\circ \pm 0,003^\circ$. Калориметрическая установка обеспечивала точность определения теплоемкости $\pm 0,03\%$. По результатам определения удельной теплоемкости растворов вычислялась кажущаяся моляльная теплоемкость соли в растворе, φ_{Cp} .

Теплоемкость растворов иодида цезия была исследована в связи с наметившейся возможностью положить значение теплоемкости

$$\varphi_{\text{Cp Cs}}^0 + = \varphi_{\text{Cp I}}^0 = \frac{\varphi_{\text{Cp CsI}}^0}{2}$$

в основу новой системы разделения кажущейся моляльной теплоемкости солей в растворе при бесконечном разбавлении на ионные составляющие. Полученный нами препарат иодида цезия содержал, по данным нескольких параллельных анализов на цезий, 99,7% CsI (с точностью до 0,2%). Растворы иодида цезия анализировались после опыта по измерению теплоемкости весовым методом для определения концентрации (рассчитанной предварительно по концентрации исходного раствора, к которому добавлялось взвешенное количество воды). Удельная теплоемкость водных растворов CsI определялась в интервале концентраций от 5,4 до 21% (вес). По полученным результатам вычислена его кажущаяся моляльная теплоемкость, которая выражается уравнением:

$$\varphi_{\text{Cp CsI}} = -31,02 + 8,26 \sqrt{m},$$

и, при бесконечном разбавлении, равна:

$$\varphi_{\text{Cp CsI}}^0 = -31,0 \text{ кал/град. моль.}$$

Удельная теплоемкость водных растворов хлорида уранила определялась в пределах моляльных концентраций от $m = 0,04$ до $m = 0,89$ (т. е. от 1,6 до 26,0%, вес). Зависимость $\varphi_{\text{Cp}}(\sqrt{m})$ для хлорида уранила дана на рис. 2. Она выражается уравнением:

$$\varphi_{\text{Cp UO}_2\text{Cl}_2} = -55,80 + 53,01 \sqrt{m}.$$

При бесконечном разбавлении кажущаяся моляльная теплоемкость хлорида уранила в растворе равна:

$$\varphi_{\text{Cp UO}_2\text{Cl}_2}^0 = -55,8 \text{ кал/град. моль.}$$

Удельная теплоемкость водных растворов нитрата уранила определялась в пределах моляльных концентраций от $m = 0,14$ до $m = 0,92$ (т. е. от 4,4 до 23,9%, вес). Так же, как и для хлорида, соответственно, имеем:

$$\varphi_{\text{Cp UO}_2(\text{NO}_3)_2} = -30,94 + 55,01 \sqrt{m}$$

$$\varphi_{\text{Ср}}^0 \text{uo}_2 (\text{NO}_3)_2 = -30,9 \text{ кал/град. моль.}$$

Для разделения кажущейся молярной теплоемкости солей при бесконечном разведении на ионные составляющие применяется несколько

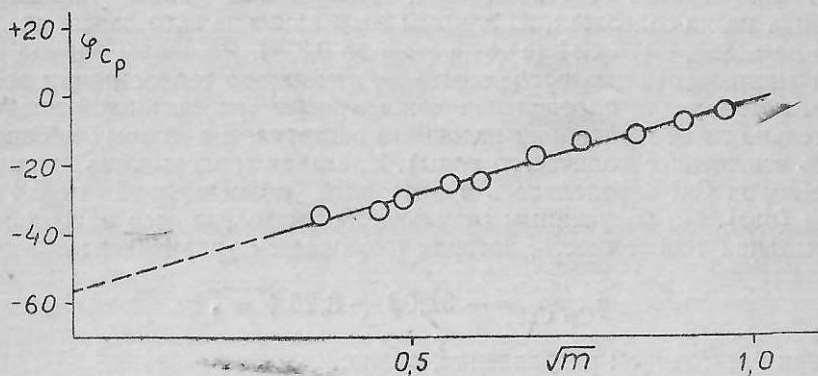


Рис. 2. Зависимость $\varphi_{\text{Ср}}(\sqrt{m})$ для водных растворов хлорида уранила при 25°.

ко систем (так же, как и в случае объемов). Полученные экспериментальные данные позволяют определить кажущуюся молярную теплоемкость иона уранила, UO_2^{++} , при бесконечном разведении. В системе К. П. Мищенко и А. М. Пономаревой (1952 г.) мы получаем:

$$\varphi_{\text{Ср}}^0 \text{uo}_2^{++} = -40,6 \pm 2,1 \text{ кал/град. моль.}$$

В системе А. Ф. Капустинского, Б. М. Якушевского и С. И. Дракина (1953 г.) она равна:

$$\varphi_{\text{Ср}}^0 \text{uo}_2^{++} = -26,2 \pm 2,1 \text{ кал/град. моль.}$$

Так же, как и для объемов, для $\varphi_{\text{Ср}}^0$ иона уранила приведены средние значения, найденные нами по растворам двух разных солей — хлорида и нитрата.

Излагая в «Основах химии» свои представления о природе растворов, Д. И. Менделеев отмечал, что «главная трудность понимания растворов зависит от того, что механической теории строения жидкостей поныне не существует в той мере развития, какую имеет теория газов; растворы же суть жидкости». В настоящее время, благодаря применению новых методов изучения вещества, в особенности же — рентгеноструктурного метода, достигнуты большие успехи в преодолении этого препятствия. Изучены структуры воды, некоторых жидких металлов и сплавов, а также ряда растворов электролитов. Наличие ближнего порядка в расположении частиц жидкости является в настоящее время твердо установленным фактом. Большую роль сыграли в развитии новых представлений о жидком состоянии вещества работы Я. И. Френкеля.

Кроме рентгеновского и других физических методов изучения жидких растворов, в последние годы в ИОНХ^е АН СССР О. Я. Самойловым (1952 г.) разработан термохимический метод. В настоящей работе этим методом изучена структура разбавленных водных растворов нитрата и хлорида уранила. Для этого необходимо было определить теплоту растворения солей уранила в воде и в водных растворах кислот с одинаковым анионом, а также теплоту растворения нитрата калия в воде и в водных растворах азотной кислоты. Разрабатывая методику приготовления $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$ и $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, мы опытным путем нашли, что для получения тригидрата хлорида уранила соль надо выдерживать в эксикаторе над 60%-ной серной кислотой в течение 5—10 дней при навесках 1—2 грамма и в течение 10—15 дней при навесках до 50 грамм. Для получения $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ соль следует выдерживать над 40%-ной H_2SO_4 (как показал Левенштейн) не менее двух недель.

Теплоты растворения измерялись при 25°, в калориметре с изо-термической оболочкой. Точность измерения теплоты растворения составляла 1,5—2%. Молярная концентрация соли в растворе после внесения навески составляла 0,02. Результаты приведены в таблице 1.

По экспериментальным данным найдены значения $\beta = -\Delta L/\Delta m$, где ΔL — изменение интегральной теплоты растворения соли (в калориях на 1 моль растворяемой соли) при изменении концентрации кислоты в растворителе на Δm (m — концентрация кислоты, выраженная в молях на 50 молей воды). Для $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и KNO_3 β (на эквивалент) составляет, соответственно, + 975, + 144 и — 858; для KCl , по определению О. Я. Самойлова, $\beta = 11$. Значения β для солей уранила обладают свойством адди-

тивности. Поэтому можно оценить число молекул воды, окружающих ион уранила в растворах, по формуле:

$$\beta = K \left(\frac{n_k}{r_k + 1,38} - \frac{n_a}{r_a + 1,38} \right) \quad (1)$$

Здесь n_k и n_a — координационные числа (к. ч.) катиона и аниона; r_k и r_a — их кристаллохимические радиусы (в Å); K — постоянная, определяемая из опыта и равная 1, 17,10³.

Таблица 1.

Интегральные теплоты растворения солей в воде
и водных растворах кислот при 25°.

Концентрация кислоты* в мол. на 50 мол. H ₂ O	Теплота растворения, в ккал. на 1 моль соли	Концентрация HNO ₃ в мол. на 50 мол. H ₂ O	Теплота растворения, в ккал. на 1 моль соли
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O		KNO ₃	
0,00	-5,30	0,00	-8,54
0,45	-5,20	0,45	-8,12
0,91	-5,47	0,93	-7,47
1,86	-5,77	1,53	-7,20
UO ₂ Cl ₂ · 3 H ₂ O		1,54	-7,02
0,00	10,50	1,57	-7,20
0,72	8,86	2,12	-6,67
0,87	8,75	2,70	-6,25
1,40	7,78	2,88	-5,92
1,78	6,95		

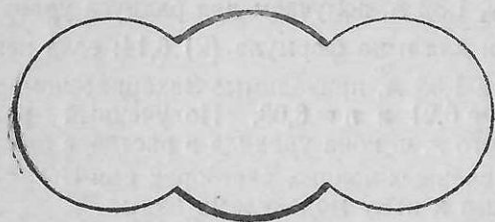
По данным, приводимым Дике и Дунканом (1949 г.), распределение электронов в ионе уранила таково, что заряд урана составляет приблизительно две протонные единицы, а кислороды почти электронейтральны. Подставляя в формулу (1) значение β (на эквивалент) для UO₂Cl₂ · 3H₂O и к. ч. и радиус иона хлора (соответственно $n_a = 4,4$ и $r_a = 1,81$ Å), получаем:

$$n = 2,21 (r + 1,38), \quad (2)$$

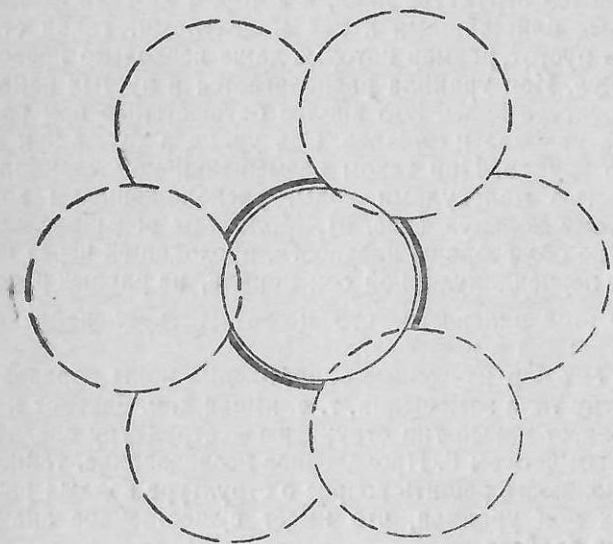
где n — к. ч. иона уранила и r — радиус урана.

В структуре Rb UO₂(NO₃)₃ расстояние от центра урана до центра каждого из 6 окружающих его кислородов, которые принадлежат анионам NO₃⁻, составляет 2,72 Å. Используя значение радиуса кис-

*) HNO₃ для UO₂(NO₃)₂ · 6 H₂O и HCl для UO₂Cl₂ · 3H₂O.



а)



б)

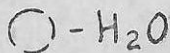


Рис. 3. а — ион уранила, б — расположение иона уранила в канале структуры воды.

лорода по Гольдшмидту, $1,32 \text{ \AA}$, получаем для радиуса урана в ураниле r значение $1,40 \text{ \AA}$ и для n по формуле (2) 6,14: если использовать значения $r = 1,43$ и $1,35 \text{ \AA}$, приводимые Захариасеном, то найдем, соответственно, $n = 6,21$ и $n = 6,03$. Полученный результат свидетельствует о том, что к. ч. иона уранила в растворе близко к 6. Это значит, что в разбавленных водных растворах ион UO_2^{++} окружен шестью ближайшими к нему молекулами воды.

Установление к. ч. иона уранила позволяет подойти к рассмотрению вопроса о структуре водных растворов солей уранила. Как известно, в воде сохраняется (в статистическом смысле) расположение молекул, свойственное структуре льда, в котором каждая молекула окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами. Такая структура имеет много пустот, размер которых даже несколько превосходит размер молекул. Ион уранила располагается в пустых каналах, имеющихся в структуре воды. Это вполне осуществимо при размерах и форме иона уранила и каналов. Ось уранила будет при этом совпадать с осью канала. При таком размещении ион уранила будет окружен шестью молекулами воды, расположенными вокруг него по «волнистому кольцу» (рис. 3). Молекулы воды располагаются поочередно по обе стороны плоскости, проходящей через центр симметрии иона и перпендикулярной оси канала, на равных расстояниях ($0,46 \text{ \AA}$) от этой плоскости, что и соответствует найденному нами к. ч. иона уранила в растворе.

Если все до сих пор изученные одноатомные ионы образывали в воде структуру типа замещения, т. е. имели к. ч. близкое к 4, то ион уранила образует новый тип структуры — структуру внедрения, с координационным числом 6. Проведенное исследование, таким образом, дало возможность решить вопрос о структуре водных растворов, содержащих ион уранила, что имеет существенное значение для понимания их свойств.

* * *

Таким образом, в настоящем исследовании изучен ряд важных в теоретическом и практическом отношении свойств водных растворов хлорида и нитрата уранила: плотность, удельная теплоемкость, теплота растворения в воде и водных растворах кислот; вычислены кажущиеся молярные величины для солей уранила и для иона уранила; найдено к. ч. иона уранила в водных растворах; определена структура водных растворов, содержащих ион уранила.

Диссертация содержит 175 страниц, в том числе 21 таблицу, 45 рисунков и список литературы, включающий 138 наименований.

