

Член-корреспондент АН СССР А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и И. И. ЛИПИЛИНА

ОБЪЕМ УРАНИЛ-ИОНА В РАСТВОРЕ

В общей и неорганической химии два комплексных иона играют особую роль: водородметаллоидный ион — аммоний NH_4^+ и кислород-металлический ион — уранил UO_2^{2+} . Оба они до такой степени являются аналогами ионов элементов, что одно время им приписывали элементарную природу. Оба весьма стабильны и образуют ряд устойчивых солей. Однако первый на протяжении нескольких десятков лет привлек к себе внимание исследователей в гораздо большей степени, чем второй.

Еще Д. И. Менделеев⁽¹⁾ высказал мысль о том, что исследование удельных весов водных растворов способно пролить свет на природу уранил-иона. Поэтому мы и поставили своей целью исследование удельных весов водных растворов солей уранила, имея в виду подойти к трактовке экспериментального материала двояким путем, а именно, как в духе физической теории растворов (изучение парциальных молярных величин), так и в духе химической, или же сольватной, теории растворов (изучение разрывов сплошности на кривых производная удельного веса по составу — состав).

Проводя исследование в этом направлении, мы имели в виду содействовать дальнейшему сближению физической и химической теории растворов. В том же направлении шли работы одного из нас⁽²⁾ по развитию теории теплоемкостей ионов в растворе, объединявшие представления физической теории с идеями о равновесной гидратации и дегидратации частиц в водных средах и продолжавшие собою, таким образом, идеи Д. И. Менделеева.

Экспериментальная часть работы состояла в определении удельных весов водных растворов нитрата и хлорида уранила при 25° С. Пикнометр, в виде колбы с капиллярной шейкой и шлифованным колпачком, сделанный из прозрачного кварца, имел объем около 60 см³. Он был погружен в термостат, дававший постоянство температуры в $\pm 0,005^\circ$. Отсчет уровня жидкости в капилляре делался с помощью катетометра с точностью до 0,02 мм. Взвешивания производились на весах Бунге, вводились поправки на приведение к пустоте. Калибрация делалась по воде, многократно перегнанной в кварце, неэлектропроводной. Точность определения удельного веса составляла 0,01%.

Хлористый уранил готовился из ацетат-уранила (чистотой 98,65%) путем осторожного и многократного упаривания с х.-ч. серной кислотой до получения сульфата и последующего осаждения сульфата иона раствором гарантированного и не содержащего щелочей хлористого бария. Как промежуточный сульфат уранила, так и конечный продукт, хлорид уранила, дважды перекристаллизовывались. Бывший в нашем распоряжении х.-ч. азотнокислый уранил двукратно перекристаллизовывался. Как синтетическая работа и перекристаллизация, так и сами

измерения проводились с водой той же характеристики, которая применялась для калибровки пикнометра (см. выше).

Концентрация исходных растворов определялась аналитически, весовым методом, по Гиллебранду⁽³⁾, концентрации разбавленных растворов — по весу добавленной воды. Растворы хранились в кварцевых сосудах. Заполнение кварцевого пикнометра производилось по методу Уошберна. Диапазон исследованных моляльных концентраций: для нитрата 0,3584—0,0107 и для хлорида 0,2129—0,0050.

Из удельного веса вычислялся кажущийся моляльный объем растворенной соли по формуле:

$$\varphi = \frac{v(1000 + mM) - v_0 1000}{m}, \quad (1)$$

где v — удельный объем раствора, v_0 — удельный объем воды, m — моляльная концентрация, M — молекулярный вес соли.

Удельный объем воды при 25°C принят равным 1,0029. В табл. 1 сведены результаты опытов и подсчетов; последний столбец (корень квадратный из моляльной концентрации) нужен для применения уравнения Мэйсона.

Таблица 1

Плотность, удельный объем и кажущийся моляльный объем водных растворов хлорида и нитрата уранила при 25°C

Вес. процент $P\%$	Моляльная концентрация m	Плотность d_4^{25}	Удельный объем v_4^{25}	Кажущийся моляльный объем φ_v	\sqrt{m}
Х л о р и д у р а н и л а					
6,77	0,2129	1,0591	0,9442	46,2	0,46
4,46	0,1368	1,0375	0,9638	43,0	0,37
2,98	0,0900	1,0241	0,9764	39,0	0,30
2,07	0,0620	1,0162	0,9841	32,2	0,25
1,70	0,0508	1,0132	0,9990	26,3	0,22
1,35	0,0400	1,0098	0,9903	22,9	0,20
0,77	0,0228	1,0048	0,9952	2,5	0,15
0,34	0,0101	1,0011	0,9989	— 55,4	0,10
0,17	0,0050	0,99956	1,00044	— 152	0,07
Н и т р а т у р а н и л а					
12,38	0,3584	1,1108	0,9002	68,3	0,60
12,38	0,3584	1,1107	0,9003	68,6	0,60
7,34	0,2010	1,0623	0,9413	64,7	0,45
7,16	0,1956	1,0607	0,9428	64,3	0,44
4,97	0,1327	1,0406	0,9610	62,6	0,36
4,53	0,1204	1,0366	0,9647	63,0	0,35
3,46	0,0910	1,0273	0,9734	59,5	0,30
2,71	0,0706	1,0209	0,9795	54,5	0,26
2,46	0,0641	1,0187	0,9816	54,6	0,25
1,57	0,0405	1,0112	0,9889	45,0	0,20
0,42	0,0107	1,0017	0,9983	— 34,3	0,10
0,42	0,0107	1,0016	0,9984	— 31,7	0,10

Полуэмпирическое уравнение Мэйсона⁽⁴⁾, содержащее две константы a и b

$$\varphi = a + b\sqrt{m} \quad (2)$$

требует линейного хода φ в зависимости от \sqrt{m} .

Для большого числа солей⁽⁵⁾ эта формула хорошо оправдывается. Однако еще Скотт⁽⁶⁾ показал, что в некоторых случаях имеет место значительное отклонение от прямой линии. Рис. 1 и 2 показывают,

что только часть опытных данных, полученных нами, отвечает уравнению Мэйсона.

Аналогичные отклонения, отмеченные рядом авторов, наблюдаются и для парциальных моляльных теплоемкостей в зависимости от \sqrt{m} . Отметим здесь работу Рэндалла и Тэйлор⁽⁷⁾. По-видимому, при очень больших разведениях изменяется молекулярное состояние растворенного тела, связанное или с изменением характера электролитической диссоциации, или с изменением гидратации растворенных ионов.

Экстраполяция линейного участка на рис. 1 и 2 до бесконечного разведения дает кажущиеся объемы:

$$\varphi_0 \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = 53,$$

$$\varphi_0 \text{UO}_2\text{Cl}_2 = 30.$$

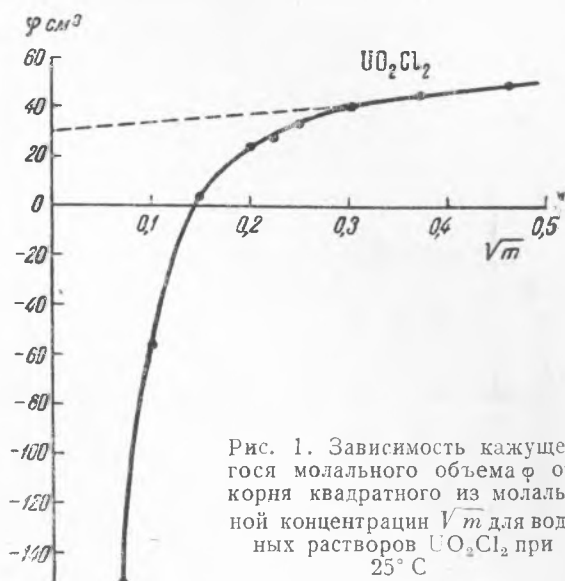


Рис. 1. Зависимость кажущегося моляльного объема φ от корня квадратного из моляльной концентрации \sqrt{m} для водных растворов UO_2Cl_2 при 25°C

Пользуясь системой кажущихся объемов по Фаянсу и Джонсону⁽⁸⁾ получаем:

$$\begin{array}{l} \varphi_0 \text{NO}_3^- = 29,4, \\ \varphi_0 \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 = \varphi_0 \text{UO}_2^{++} + 2\varphi_0 \text{NO}_3^-, \\ 53 = \varphi_0 \text{UO}_2^{++} + 2 \cdot 29,4, \\ \varphi_0 \text{UO}_2^{++} = -5,8 \text{ см}^3. \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \varphi_0 \text{Cl}^- = 18, \\ \varphi_0 \text{UO}_2\text{Cl}_2 = \varphi_0 \text{UO}_2^{++} + 2\varphi_0 \text{Cl}^-, \\ 30 = \varphi_0 \text{UO}_2^{++} + 2 \cdot 18, \\ \varphi_0 \text{UO}_2^{++} = -6,0 \text{ см}^3. \end{array} \right.$$

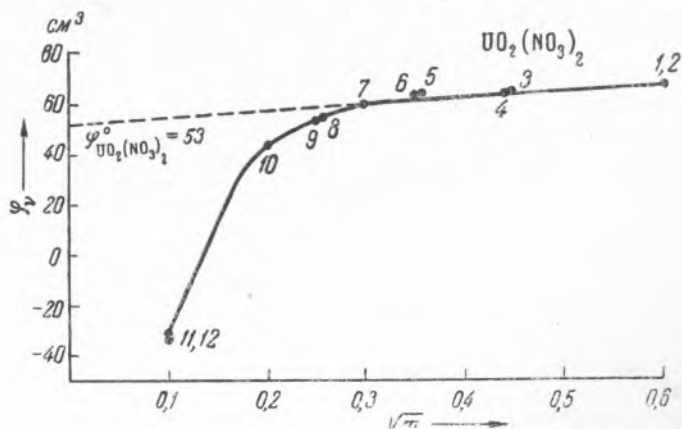


Рис. 2. Зависимость кажущегося моляльного объема φ от \sqrt{m} для водного раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при 25°C

Совпадение значений очень хорошее и, таким образом, можно считать, что кажущийся объем уранил-иона в водной среде, полученный двумя путями (исследованием двух солей), равен $\varphi_0 \text{UO}_2^{++} = -5,9 \text{ см}^3$.

Остановимся подробнее на полученных нами кривых и применим для их анализа классический метод Д. И. Менделеева⁽¹⁾. Вычислен-

ные значения производной удельного веса по составу представлены в их зависимости от состава на рис. 3. Изменения хода производной, свидетельствующие об изменении гидратации, происходят в пунктах, отвечающих составу $UO_2(NO_3)_2 \cdot 400 H_2O$, а также $UO_2Cl_2 \cdot 350 H_2O$ и $UO_2Cl_2 \cdot 900 H_2O$.

Обращает на себя внимание близость „гидратационных чисел“ для двух разных солей (350 и 400); возможно, что это вызвано тем, что

здесь происходит гидратация уранил-иона. Невероятно, однако, чтобы несколько сот молекул воды образовали гидрат с одним ионом. Мы предполагаем, что гидратация происходит следующим образом. В растворе возникает ион уранил-ди-гидрат:

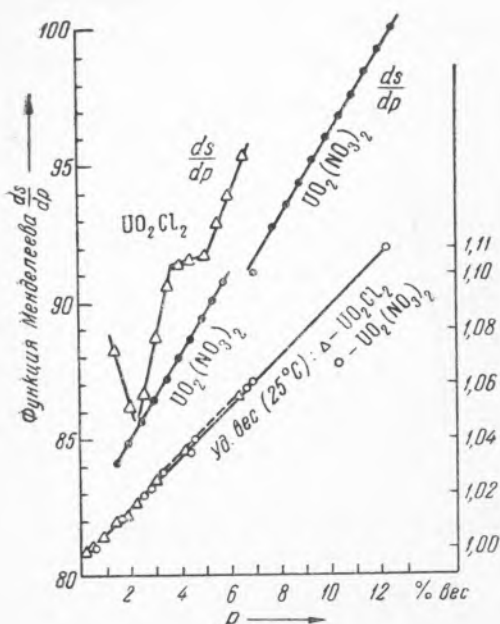
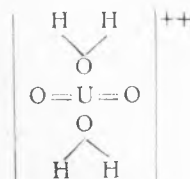


Рис. 3. Функция Менделеева (ds/dp) для нитрата и хлорида уранила при $25^\circ C$ (водные растворы)



что отвечает как тому факту, что ряд солей уранила образует двуводные кристаллогидраты, так и тому, что, по аналогии с серой и сульфат-ионом, уран, обладающий значительным ионным потенциалом, стремится к тетраэдрическому окружению атомами (ионами) кислорода и лишь затем эта

стехиометрическая, ионно-дипольная структура ориентирует вокруг себя остальные полярные молекулы воды. Число последних может быть весьма значительным. Известно, например, что ион лития гидратируется почти 200 молекулами воды.

Резко спадающий вниз участок кривой на рис. 1 и 2 отвечает или изменению равновесия гидратации или изменению равновесия гидролитического расщепления диссоциирующей соли водой.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
21 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. И. Менделеев. Исследование водных растворов по удельному весу, СПб, 1887, стр. 427. ² А. Капустинский, ЖОХ, 12, № 3—4, 186 (1942). ³ В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, М., 1935. ⁴ D. O. Masson, Phil. Mag., 8, № 49, 218 (1929). ⁵ H. S. Harned and B. B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, N. Y., 1943. ⁶ A. F. Scott, J. Phys. Chem., 35, 2315 (1931); А. Капустинский и Н. Капустинская, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 581 (1946). ⁷ M. Randall and M. D. Taylor, J. Phys. Chem., 45, No. 6 (1941). ⁸ K. Fajans and O. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 64, 668 (1942).