

И. И. ЛИПИЛИНА и О. Я. САМОЙЛОВ
**ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ХЛОРИДА И НИТРАТА УРАНИЛА**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 10 IV 1954)

С целью исследования структуры разбавленных водных растворов хлорида и нитрата уранила был применен термохимический метод определения координационных чисел ионов в водных растворах, который ранее позволил найти координационные числа ряда одноатомных ионов (¹). В настоящее время существование в водных растворах UO_2Cl_2 и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ иона уранила UO_2^{++} твердо установлено. Эти соли являются в водных растворах 2—1 электролитами. Из рентгеноструктурных данных следует, что в кристаллах ион UO_2^{++} линейный или почти линейный (²⁻⁴). Изучение инфракрасных спектров в случае нитрата уранила указывает, что ион UO_2^{++} линейный или почти линейный и в водных растворах (⁵). Представляло интерес выяснить, как ион UO_2^{++} окружен в водных растворах молекулами воды. Термохимический метод определения координационных чисел ионов в водных растворах (числа ближайших молекул воды, окружающих ион в растворе) основан на измерении интегральных теплот растворения солей в воде и водных растворах кислот ряда концентраций (⁶). Определяется зависимость теплот растворения соли от концентрации кислоты в растворителе. Координационные числа ионов в растворе рассчитываются затем по значениям $\beta = -\Delta L / \Delta m$, где ΔL — изменение интегральной теплоты растворения соли (в калориях на 1 моль растворяемой соли) при изменении концентрации кислоты в растворителе на Δm (концентрация кислоты m выражена в молях на 50 молей воды). Была получена (⁶) формула:

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

где n_k и n_a — координационные числа катиона и аниона; r_k и r_a — их кристаллохимические радиусы (в Å); K — постоянная, определяемая из опытов и равная $1,17 \cdot 10^3$. Для 2—1 электролитов в этой формуле надо вместо β брать $\beta' = \beta/2$, что соответствует расчету теплоты растворения на эквивалент растворяемой соли (⁷). Поскольку координационное число иона хлора было определено ранее (⁶), формула (1) дает возможность по результатам для хлорида уранила оценить координационное число иона UO_2^{++} .

В настоящей работе измерались интегральные теплоты растворения $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и водных растворах кислот (хлорид растворялся в воде и водных растворах HCl , нитрат — в воде и водных растворах HNO_3). Следует отметить, что термохимический метод определения координационных чисел ионов в водных растворах был разработан для случая одноатомных ионов. В настоящей работе сделана попытка применить этот метод к сложному иону UO_2^{++} .

Прежде всего необходимо было показать, что в случае растворов солей уранила, так же как и в случае исследованных ранее электролитов, значения β складываются из соответствующих ионных величин. Для этого кроме изучаемых солей уранила, были измерены интегральные теплоты растворения KNO_3 в воде и водных растворах HNO_3 . Аддитивность β была проверена для двух пар солей: $\text{UO}_2\text{Cl}_2 - \text{KCl}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$. Для KCl было использовано найденное ранее ⁽⁶⁾ значение β (растворение проводилось в растворах HCl).

Кристаллогидраты $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были получены путем растворения чистой UO_3 в соответствующих кислотах, двой-

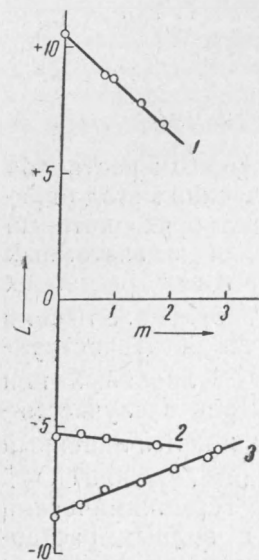


Рис. 1. Интегральные теплоты растворения $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{UO}_2 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2) и KNO_3 (3) в растворах кислот

ной перекристаллизации и выдерживания солей до постоянного веса в эксикаторе при 20—22° над серной кислотой определенной концентрации. Нитрат выдерживался над 40% H_2SO_4 ⁽⁸⁾, для хлорида концентрация H_2SO_4 была подобрана опытным путем и составляла 60% (над 50% H_2SO_4 соль расплывается, над 70% выветривается). KNO_3 использовался х. ч., дважды перекристаллизованный. Теплоты растворения измерялись в калориметре с изотермической оболочкой при 25°. Использованная ранее методика ⁽⁶⁾ была несколько усовершенствована. Точность измерения теплот растворения составляла 1,5—2%. Результаты приведены в табл. 1 и представлены графически на рис. 1. Полученные кривые близки к прямым. Значения β' (β на эквивалент растворимой соли) найдены по способу наименьших квадратов и составляют для $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и KNO_3 , соответственно, +975, +144 и -858; для KCl $\beta = 11$ ⁽⁶⁾.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что значения β для солей уранила обладают свойством аддитивности ($\Delta\beta$ приблизительно одинаковы: $\beta'_{\text{UO}_2\text{Cl}_2} - \beta_{\text{KCl}} \approx \beta'_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2} - \beta_{\text{KNO}_3}$). Отклонение опытных величин от аддитивности ($\delta\Delta\beta$)

составляет всего лишь 3,8%. Поэтому можно оценить число молекул воды, окружающих ион уранила в растворах, по формуле (1) с использованием значения β' , получаемого для $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

По данным Дике и Дункана ⁽⁴⁾, распределение электронов в ионе уранила таково, что заряд урана составляет приблизительно две протонные единицы, а кислороды почти электронейтральны. Примем, что заряд урана равен двум, а кислороды электронейтральны. Подставляя в формулу (1) значение β' для $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и координационное число и радиус иона хлора (соответственно, 4,4 и 1,81 Å), получаем:

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

где n — координационное число иона уранила и r — радиус урана. В структуре $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ расстояние от центра урана до центра каждого из 6 окружающих его кислородов, которые принадлежат анионам NO_3^- , составляет 2,72 Å ⁽⁴⁾. Используя значение радиуса кислорода, равное, по Гольдшмиду, 1,32 Å, получаем для радиуса урана в ураниле r значение 1,40 Å и для n по формуле (2) 6,14; если использовать значения $r = 1,43$ и 1,35 Å, приводимые Захариасеном ⁽³⁾, то найдем, соответственно, $n = 6,21$ и $n = 6,03$. Найденные значения n , безусловно, указывают на то, что ион UO_2^{++} в разбавленных водных растворах окружен 6 ближайшими к нему молекулами воды. Такой

результат получен при подстановке в формулу (2) радиуса урана (1,35—1,43 Å), т. е. в предположении, что расстояние от урана до ближайших к иону уранила молекул воды равно сумме радиусов урана и молекул воды. В связи с этим следует считать, что 6 ближайших к иону уранила молекул воды располагаются приблизительно вокруг экваториальной области этого иона, т. е. вблизи плоскости, проходящей через центр урана и перпендикулярной оси $O-U-O$.

По современным представлениям, основывающимся главным образом на результатах рентгенографического исследования воды (^{9, 10}), а также на исследовании самодиффузии в воде (¹¹), в воде сохраняется (в статистическом смысле) расположение молекул, свойственное структуре льда. С ростом температуры структура разупорядочивается, однако экспериментальные данные показывают, что при 25° структура льда сохраняется в воде еще в значительной степени. Структура льда имеет пустоты, размер которых даже несколько превосходит размер молекул. Пустоты образуют каналы, которые хорошо видны на снимках модели структуры льда (^{10, 12}). Каналы ограничены кольцами, содержащими по 6 молекул воды. Молекулы воды располагаются поочередно по обе стороны плоскости, проходящей через центр симметрии кольца и перпендикулярной оси канала, на равных расстояниях (0,46 Å) от этой плоскости. Расстояние от центра симметрии кольца до центра каждой из 6 молекул равно 2,64 Å (расстояние от оси канала до центров каждой из 6 молекул кольца равно 2,60 Å). Понятно, что длинные каналы в структуре воды отсутствуют: в воде нет дальней упорядоченности в расположении молекул. Однако небольшие участки каналов безусловно имеются, поскольку они свойственны ближней упорядоченности в расположении молекул, характерной для воды.

В случае многих разбавленных водных растворов электролитов было показано, что структура растворов соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды (⁷), т. е. что при образовании разбавленных растворов в основном сохраняется структура воды. Соли уранила ведут себя как обычные 2—1 электролиты, и к их растворам могут быть применены представления о наименьшем изменении структуры воды. В этом случае найденное для иона уранила координационное число 6 указывает, что линейный или почти линейный ион UO_2^{++} в разбавленных водных растворах располагается в каналах структуры воды вдоль оси канала. Радиус урана в уранил-ионе как раз соответствует радиусу канала. Ион UO_2^{++} и его вероятное расположение в канале представлены на рис. 2 (рисунок выполнен

Таблица 1

Интегральные теплоты растворения солей в водных растворах кислот при 25°

Концентрация кислоты в 50 мол. H_2O	Теплота растворения, в ккал на 1 моль соли	Концентрация HNO_3 в 50 мол. H_2O	Теплота растворения, в ккал на 1 моль соли
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		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
$UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$		1,54	—7,02
		1,57	—7,20
		2,12	—6,67
		2,70	—6,25
0,00	+10,50	2,88	—5,92
0,72	+8,86		
0,87	+8,75		
1,40	+7,78		
1,78	+6,95		

* HNO_3 для $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и HCl для $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$.

в масштабе). Плоскость рисунка 2б перпендикулярна оси канала, с которой совпадает длинная ось иона уранила. Отметим, что в случае воды также имеет место попадание молекул воды в каналы⁽¹⁰⁾: это явление обнаруживается по кривым радиального распределения, вычисляемым из экспериментальных кривых рассеяния рентгеновских лучей водой. В случае разбавленных растворов электролитов размещение ионов в каналах структуры воды установлено впервые на примере иона уранила. Заключение о расположении иона UO_2^{++} сделано

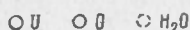
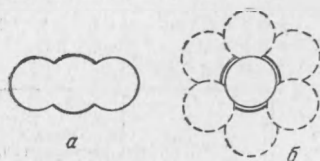


Рис 2. а — ион уранила, б — расположение иона уранила в канале структуры воды

для растворов хлорида уранила, однако в связи с обнаруженной аддитивностью значений β оно относится и к растворам нитрата уранила.

В работе, посвященной исследованию спектров комбинационного рассеяния света концентрированными растворами солей уранила, Саттон⁽¹³⁾ высказал мысль, что молекулы воды в растворах солей уранила располагаются вокруг иона уранила так же, как ионы фтора располагаются вокруг UO_2^{++} в структуре UO_2F_2 ⁽³⁾. Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что предположение Саттона, повидимому, правильно.

Изученные ранее ионы, такие, как Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , и, повидимому, Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , не попадают в каналы, а замещают молекулы воды в структуре воды: координационное число их близко к 4^(1, 7, 14). Структуру разбавленных водных растворов, содержащих перечисленные ионы, можно в известной степени уподобить структуре твердых растворов замещения. По результатам настоящей работы структура разбавленных водных растворов, содержащих ион уранила, в известной мере подобна структуре твердых растворов внедрения. Это относится к расположению катиона UO_2^{++} (анионы хлора в растворе хлорида уранила замещают молекулы воды). Размещение иона уранила в каналах структуры воды связано со строением этого иона: с наличием линейной или почти линейной группировки $\text{O} - \text{U} - \text{O}$, в которой кислороды приблизительно электронейтральны. Оба случая — структура замещения и структура внедрения — соответствуют наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании разбавленных растворов.

Выражаем благодарность чл.-корр. АН СССР А. Ф. Капустинскому за интерес к настоящей работе и ценные указания.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
1 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов, ЖФХ, 26, 918 (1952). ² I. Fankuchen, Zs. Krist., 91, 473 (1935); 94, 212 (1936). ³ W. H. Zachariasen, Acta Cryst., 1, 277, 281 (1948). ⁴ G. H. Diecke, A. B. F. Duncan, Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, N. Y., 1949. ⁵ А. Н. Севченко, Б. И. Степанов, ЖЭТФ, 19, 1113 (1949). ⁶ О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 393 (1952). ⁷ О. Я. Самойлов, там же, № 4, 627 (1952). ⁸ E. Löwenstein, Zs. anorg. Chem., 63, 69 (1909). ⁹ J. Morgan, B. E. Warren, J. Chem. Phys., 6, 665 (1933). ¹⁰ О. Я. Самойлов, ЖФХ, 20, 1411 (1946). ¹¹ J. S. Wang, J. Am. Chem. Soc., 73, 510 (1951); J. S. Wang, C. V. Robinson, I. S. Edelman, ibid., 75, 466 (1953); R. B. Cuddeback, R. C. Koeller, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 21, 589 (1953). ¹² Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947, стр. 70. ¹³ J. Sutton, Nature, 169, 235 (1952). ¹⁴ О. Я. Самойлов, ДАН, 91, 349 (1953).