Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА И НИТРАТА УРАНИЛА И КАЖУЩАЯСЯ МОЛАЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИОНА УРАНИЛА

До сих пор теплоемкости водных растворов солей уранила не исследованы и кажущаяся молальная теплоемкость UO_2^{++} иона неизвестна. Для заполнения этого пробела в качестве объектов исследования нами были выбраны две соли уранила — хлорид и нитрат.

Хлорид и нитрат уранила были получены путем растворения х. ч. трехокси урана в х. ч. дважды перегнанных кислотах — соляной и азотной, соответственно. Кислоты брались 2 *н*, после растворения растворы упаривались и соли дважды перекристаллизовывались. Исходный раствор для определения теплоемкости готовился по весу взятой соли и воды, концентрации разбавленных растворов находились по весу взятого исходного раствора и добавленной воды и контролировались анализом. Анализ состоял в случае нитрата уранила в выпаривании раствора и прокаливании остатка при 870—890° до U_3O_8. Растворы хлорида анализировались оксихинолятным методом ([1–3]). Для приготовления растворов аналитической и препаративной частей использовалась вода, трижды перегнанная в кварцевом приборе на шлифах.

Определение теплоемкости водных растворов хлорида и нитрата уранила производилось при 25° в интервале молальных концентраций от 0,1 до 0,9 в калориметре с изотермической оболочкой, описанном ранее ([4]). Подъемы температур составляли приблизительно 1,0—1,1°, главный период продолжался 5 мин. Поправка на радиацию рассчитывалась по формуле Реньо — Пфаундлера — Усова и не превышала 0,2% от измеряемых подъемов температуры. Общая точность измерений составляла 0,10—0,05%. Для каждой концентрации делалось 2—3 опыта по измерению теплоемкости раствора и затем бралось среднее значение.

Кажущаяся молальная теплоемкость соли в растворе рассчитывалась по формуле

$$\varphi_{c_p} = \frac{c_p (Mm + 1000) - c_{p_1} \cdot 1000}{m},$$

где c_{p_1} — удельная теплоемкость чистого растворителя (в нашем случае — воды), m — молальная концентрация раствора и M — молекулярный вес растворяемой соли.

Удельная теплоемкость воды принята равной 0,9989 кал / град · г ([5]), молекулярный вес хлорида уранила 340,984, нитрата уранила 394,086. Результаты опытов и вычислений приведены в табл. 1. На рис. 1 представлена зависимость $\varphi_{c_p}(\sqrt{m})$ для водных растворов хлорида и нитрата уранила при 25°. Из рисунков видно, что в изученном интервале концентраций точки ложатся на прямую линию. В случае хлорида разброс точек получается при этом очень небольшой; для нитрата он несколько больше, что можно объяснить отчасти повышенной вязкостью

растворов нитрата уранила, затрудняющей проведение термохимических опытов. Однако, учитывая большое число изученных составов и большое число измерений теплоемкости для каждого состава, можно считать полученные результаты для нитрата уранила удовлетворительными.

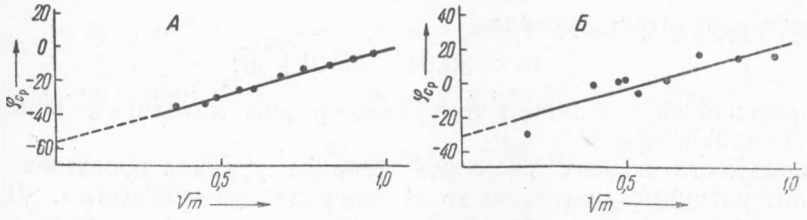


Рис. 1. Зависимость $\varphi_{c_p}(\sqrt{m})$ при 25°. *А* — для водных растворов хлорида уранила, *Б* — для водных растворов нитрата уранила

Экстраполяция на бесконечное разбавление (для определения $\varphi^0_{c_p}$) была произведена аналитическим путем по способу наименьших квадратов и

Таблица 1

Удельная и кажущаяся молальная теплоемкость водных растворов хлорида и нитрата уранила при 25°

№ разведения	№ опыта	Вес. %, p %	Молальн. конц., m	c_p кал/град·г	Средн. c_p, кал/град·г	φ_{c_p}, кал/град·моль	$\sqrt{m}$
Хлорид уранила							
I	1	23,95	0,9234	0,7557	0,7557	—5,62	0,961
	2			0,7558			
II	3	21,69	0,8125	0,7765	0,7768	—8,49	0,901
	4			0,7769			
	5			0,7770			
III	6	19,06	0,6904	0,8027	0,8020	—11,83	0,831
	7			0,8012			
IV	8	16,11	0,5632	0,8282	0,8314	—13,99	0,750
	9			0,8329			
	10			0,8330			
V	11	13,73	0,4667	0,8572	0,8545	—17,95	0,683
	12			0,8540			
	13			0,8524			
VI	14	10,95	0,3607	0,8810	0,8812	—25,66	0,601
	15			0,8803			
	16			0,8824			
VII	17	9,576	0,3106	0,8976	0,8959	—25,95	0,557
	18			0,8950			
	19			0,8952			
VIII	20	7,527	0,2387	0,9172	0,9171	—30,05	0,486
	21			0,0170			
IX	22	6,537	0,2051	0,9285	0,9271	—33,83	0,453
	23			0,9268			
	24			0,9261			
X	25	4,411	0,1353	0,9492	0,9454	—35,05	0,368
	26			0,9415			
Нитрат уранила							
I	1	25,98	0,8904	0,7499	0,7495	15,31	0,944
	2			0,7490			
	3			0,7497			
II	4	21,51	0,6954	0,7925	0,7914	13,56	0,834
	5			0,7907			
	6			0,7911			
III	7	16,71	0,5091	0,8389	0,8387	15,84	0,714
	8			0,8385			
IV	9	13,24	0,3872	0,8668	0,8669	0,79	0,622
	10			0,8678			
	11			0,8661			
V	12	10,14	0,2862	0,8948	0,8960	—6,42	0,535
	13			0,8972			
VI	14	9,122	0,2547	0,9074	0,9081	1,42	0,495
	15			0,9088			
VII	16	8,135	0,2247	0,9171	0,9178	0,50	0,475
	17			0,9184			
VIII	18	5,925	0,1598	0,9406	0,9394	—1,79	0,400
	19			0,9383			
X	20	1,559	0,0402	0,9818	0,9821	—30,60	0,200
	21			0,9824			

дала следующие значения: $\varphi^0_{UO_2Cl_2} = -55{,}8$ кал/град·моль; $\varphi^0_{c_pUO_2(NO_3)_2} = -30{,}9$ кал/град·моль).

Определение наклонов прямых, проведенное тоже по методу наименьших квадратов, дало для растворов хлорида и нитрата уранила значения

$+53{,}01$ и $55{,}01$, соответственно. Отсюда уравнение, связывающее кажущуюся молальную теплоемкость с молальной концентрацией, будет иметь вид:
для растворов хлорида уранила

$$\varphi_{c_{p_2}} = -55{,}80 + 53{,}01\sqrt{m};$$

для растворов нитрата уранила

$$\varphi_{c_{p_2}} = -30{,}94 + 55{,}01\sqrt{m}.$$

Эти уравнения справедливы в интервале средних молальных концентраций (0,1—0,9) и при 25°.

Теплоемкость водных растворов хлорида уранила определена впервые — литературные данные по этому вопросу нам неизвестны. Данных по теплоемкости водных растворов нитрата уранила в литературе тоже нет, однако в статье ([6]) указывается (без описания методики и без приведения экспериментальных данных по удельной теплоемкости), что кажущаяся молальная теплоемкость водных растворов нитрата уранила при бесконечном разведении и 25° равна -30 кал/град·моль.

Прежде чем вычислять ионное значение кажущейся молальной теплоемкости UO_2^{++} в растворе, необходимо убедиться в том, что имеется аддитивное действие анионов, входящих в изученные соли, на теплоемкости растворов. Литературные данные по теплоемкости растворов хотя и ограничены, но позволяют провести такое рассмотрение для нескольких пар солей хлорид — нитрат с одинаковым катионом. Используя данные по кажущейся молальной теплоемкости в бесконечно разбавленном растворе ($\varphi^0_{c_p}$) при 25°, приводимые в сводке К. П. Мищенко и А. М. Пономаревой, и наши данные, получаем результаты, сведенные в табл. 2.

Таблица 2

Аддитивность кажущихся теплоемкостей бесконечно разбавленных растворов хлоридов и нитратов (в воде при 25° в кал/град·моль)

		Катион			
		K^+	Na^+	NH_4^+	$^1/_2UO_2^{++}$
φ_{c_p}	нитрат	—17,8	—12,6	—3,6	—15,4
	хлорид	—28,2	—21,6	—13,2	—27,9
Разность $\varphi^0_{c_pNO_3^-} - \varphi^0_{c_pCl^-}$		10,4	9,0	9,6	12,5

Среднее $\varphi^0_{c_pNO_3^-} - \varphi^0_{c_pCl^-} = 10{,}5 \pm 2{,}0$

Полученные разности $\varphi^0_{NO_3^-} - \varphi^0_{Cl^-}$ близки друг к другу, поэтому можно считать, что в случае анионов NO_3^- и Cl^- имеет место при бесконечном разбавлении аддитивное действие этих ионов на кажущуюся молальную теплоемкость растворов.

В настоящее время имеется несколько систем разделения теплоемкостей солей в растворе на ионные величины. Мы воспользуемся для вычисления кажущейся молальной теплоемкости иона UO_2^{++} при бесконечном разведении системой А. Ф. Капустинского, Б. М. Якушевского и С. И. Дракина ([8]). Эта система основана на допущении о равенстве

теплоемкостей Cs^+ и J^- в водном растворе. Наши экспериментальные данные позволяют произвести вычисление $\varphi^0_{c_p}$ иона UO_2^{++} по двум разным солям и, сравнивая полученные значения, проверить аддитивность теплоемкостей в случае сложного трехатомного иона.

Используя наши данные по хлориду уранила, вычисляем:

$$\varphi^0_{c_p UO_2^{++}} = \varphi^0_{c_p UO_2Cl_2} - 2\varphi^0_{c_p Cl^-} = -55{,}8 - (-27{,}6) = -28{,}2 \text{ кал/град·г-ион.}$$

Используя наши данные по нитрату уранила, вычисляем:

$$\varphi^0_{c_p UO_2^{++}} = \varphi^0_{c_p UO_2(NO_3)_2} - 2\varphi^0_{c_p NO_3^-} =$$

$$= -30{,}9 - (-6{,}8) = -24{,}1 \text{ кал/град·г-ион.}$$

Среднее значение, найденное из наших данных по двум слоям, равно

$$\varphi^0_{c_p UO_2^{++}} = -26{,}2 \pm 2{,}0 \text{ кал/град·г-ион.}$$

Близкое совпадение величин кажущейся молальной теплоемкости иона уранила в растворе, определенных по растворам двух разных солей, говорит о том, что для изученных растворов солей уранила кажущаяся молальная теплоемкость соли аддитивно складывается из кажущихся молальных теплоемкостей ионов, т. е. что соли уранила в разбавленном растворе диссоциированы полностью на ион UO_2^{++} и соответствующие анионы (NO_3^-, Cl^-). Сложный трехатомный ион UO_2^{++} ведет себя аналогично монолитному катиону. Изучение кажущихся молальных теплоемкостей подтверждает, что соли уранила в водных растворах являются полностью диссоциированными 2—1 электролитами.

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

Поступило
8 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Duval, Anal. Chim. Acta, **3**, No. 3, 335 (1949). [2] F. Hecht, J. Donau, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, Wien, 1940. [3] A. Claassen, J. Visser, Rec. trav. chim., **65**, 211 (1946). [4] А. Ф. Капустинский, В. Р. Клокман, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 259 (1943). [5] F. D. Rossini, D. D. Wagman et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Washington, 1952. [6] L. I. Katzin, D. M. Simon, I. R. Ferraro, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1191 (1952). [7] К. П. Мищенко, А. М. Пономарева, ЖФХ, **26**, 998 (1952). [8] А. Ф. Капустинский, Б. М. Якушевский, С. И. Дракин, ЖФХ, **27**, 793 (1953).