

ХИМИЯ

УДК 544.31.031

ТЕРМОХИМИЯ УРАНОВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2013 г. *М.И. Лелет,¹ Е.В. Сулейманов,¹ Е.В. Алексеев,² В.В. Веридусова,¹
А.О. Кориунов,¹ Д.Г. Фукина¹*

¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

²Университет г. Килья, Германия

maxlelet@gmail.com

Поступила в редакцию 04.10.2013

Синтезированы в виде монофазных поликристаллических порошков пять урановольфраматов щелочных металлов с общими формулами $A^1_2UW_2O_{10}$ ($A^1 - Na, Rb$) и $A^1_2U_2WO_{10}$ ($A^1 - K, Rb, Cs$). Методом реакционной калориметрии определены их стандартные энтальпии образования. Фазовая индивидуальность образцов подтверждена методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического и термического анализа.

Ключевые слова: термохимия, урановольфраматы щелочных металлов, энтальпия образования.

Введение

Урановольфраматы щелочных металлов, образующиеся в системах $A^1_2O-UO_3-WO_3$, представляют интерес как соединения, которые могут образовываться в ходе процессов деления ядер урана в тепловыделяющих элементах атомных реакторов, при переработке отработанного ядерного топлива, при миграции урана в биосфере и др. Ранее [1–6] были изучены термическим, ИК-спектроскопическим, рентгенофазовым и рентгеноструктурным методами анализа вещества, имеющие состав $A^1_2UW_2O_{10}$ ($A^1 - Na, Rb$) и $A^1_2U_2WO_{10}$ ($A^1 - K, Rb, Cs$). Термодинамические характеристики этих соединений, необходимые для моделирования процессов с их участием, ранее не определялись. В [7] было приведено значение стандартной энтальпии образования соединения $K_2UW_2O_{10}$, которое использовалось нами при расчете стандартных энтальпий образования остальных урановольфраматов щелочных металлов.

Экспериментальная часть

Образцы для исследований готовили длительным (до 168 часов) спеканием навесок исходных веществ, взятых в необходимых стехиометрических соотношениях. В качестве исходных веществ использовали кристаллические A^1NO_3 , UO_3 и WO_3 чистотой не хуже «х. ч.». Синтез проводили в два этапа. Сначала шихту помещали в платиновый тигель и прокачивали при температуре 400°C в течение суток. Далее

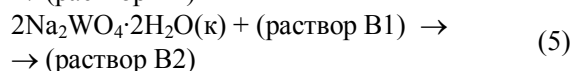
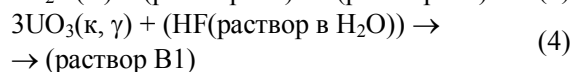
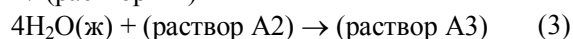
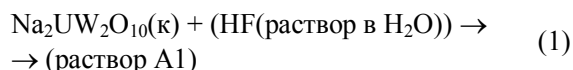
образцы диспергировали и прокачивали при температурах от 600 до 700°C в течение суток.

Фазовую индивидуальность соединений контролировали методами ИК-спектроскопии, ДТА и РФА. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали с помощью *Shimadzu LabX XRD-6000* (излучение CuK_{α}). Рентгенограммы образцов полностью соответствуют рентгенограммам вольфраматов щелочных металлов, приведенным в [1, 4]. Это подтверждает то, что полученные нами для исследований образцы по своему строению аналогичны урановольфраматам щелочных металлов, описанным ранее. ИК-спектроскопическое исследование (ИК-Фурье спектрофотометр *Shimadzu FTIR-8400S*) и термический анализ (дифференциальный сканирующий калориметр *Setaram LABSYS DSC 1600*) показали отсутствие в исследованных образцах кристаллизационной и сорбированной воды.

Тепловые эффекты химических реакций определяли с использованием дифференциального теплопроводящего калориметра системы Тиана-Кальве *Calvet 2.0* [8]. Эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, куда помещали навеску исследуемого вещества, и внешнего – с раствором фтороводородной кислоты (8.5 М). Смешивание реагентов осуществляли путем выбивания дна внутреннего сосуда. Для выявления погрешностей определяли энтальпию растворения хлорида калия (квалификация «ос. ч.») в бидистиллированной воде. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов не превышала 1.5–3.0%.

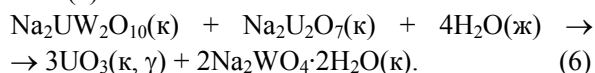
Результаты и их обсуждение

Для расчета стандартных энтальпий образования рассматриваемых соединений ($\Delta_f H^\circ(298)$) определяли тепловые эффекты реакций взаимодействия ряда веществ ($\Delta_f H^\circ(298)$) с водным раствором фтороводородной кислоты (8.5 М) при $T = 298$ К. Термохимический цикл для урановольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$ выглядел следующим образом:



Значения энтальпий отдельных реакций приведены в табл. 1.

Соотношения реагентов были подобраны таким образом, чтобы состав растворов, образующихся в результате реакций (3) и (5), был идентичным. С учетом этого, алгебраическая сумма уравнений (1)+(2)+(3)-(4)-(5) приводит к уравнению (6):



Отсюда, в соответствии с законом Гесса, можно записать следующее выражение:

$$\Delta_f H_6^\circ(298 \text{ К}) = \Delta_f H_1^\circ(298 \text{ К}) + \Delta_f H_2^\circ(298 \text{ К}) + \Delta_f H_3^\circ(298 \text{ К}) - \Delta_f H_4^\circ(298 \text{ К}) - \Delta_f H_5^\circ(298 \text{ К}) \quad (7)$$

и

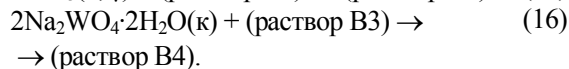
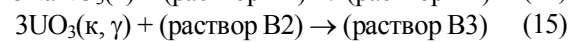
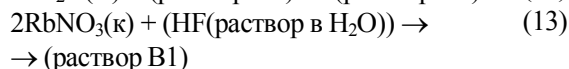
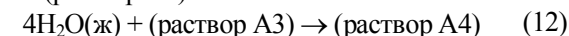
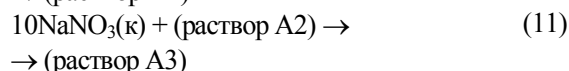
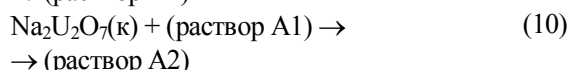
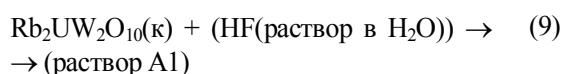
$$\Delta_f H^\circ(298 \text{ К}, \text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}, \text{к}) = 3\Delta_f H^\circ(298 \text{ К}, \text{UO}_3, \text{к}, \gamma) +$$

$$+ 2\Delta_f H^\circ(298 \text{ К}, \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{к}) - \Delta_f H^\circ(298 \text{ К}, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7, \text{к}) - 4\Delta_f H^\circ(298 \text{ К}, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_f H_6^\circ(298 \text{ К}). \quad (8)$$

По последнему соотношению (уравнению (8)) с использованием экспериментально определенных величин $\Delta_f H_{1-5}^\circ(298 \text{ К})$ (табл. 1) и литературных данных (табл. 2) была вычислена стандартная энтальпия образования урановольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$, равная $-(3755 \pm 13)$ кДж/моль.

Аналогичным образом определяли значения стандартных энтальпий образования полученных нами урановольфраматов щелочных металлов, составив для каждого из них свою термохимическую схему.

Термохимический цикл для урановольфрамата рубидия $\text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$ выглядел следующим образом:



Значения энтальпий отдельных реакций приведены в табл. 3.

Алгебраическая сумма уравнений (9)+(10)+(11)+(12)-(13)-(14)-(15)-(16) приводит к уравнению (17):

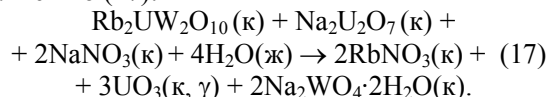


Таблица 1

Стандартные энтальпии реакций термохимического цикла для урановольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$

№	Реакция	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ К}), \text{кДж}$
(1)	$\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\text{к}) + \text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O}) \rightarrow \text{раствор A1}$ {0.3311 г $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\text{к}) + 26.43$ г HF (раствор в H_2O)}	-157.02; -157.84; -154.88; -156.08 Среднее $-(156.46 \pm 2.02)$
(2)	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{к}) + \text{раствор A1} \rightarrow \text{раствор A2}$ {0.2586 г $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{к}) + (0.3311$ г $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\text{к}) + 26.43$ г HF (раствор в H_2O)}	-256.25; -243.05; -246.28; -255.09; -239.17; -246.81 Среднее $-(247.78 \pm 7.04)$
(3)	$4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{раствор A2} \rightarrow \text{раствор A3}$ {0.0294 г $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + (0.2586$ г $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{к}) + 0.3311$ г $\text{Na}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\text{к}) + 26.43$ г HF (раствор в H_2O)}	0 ^a Среднее 0 ^a
(4)	$3\text{UO}_3(\text{к}, \gamma) + \text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O}) \rightarrow \text{раствор B1}$ {0.35 г $\text{UO}_3(\text{к}, \gamma) + 26.43$ г HF (раствор в H_2O)}	-396.00; -385.68; -384.69; -387.96 Среднее $-(388.58 \pm 8.16)$
(5)	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к}) + \text{раствор B1} \rightarrow \text{раствор B2}$ {0.2691 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к}) + (0.35$ г $\text{UO}_3(\text{к}, \gamma) + 26.43$ г HF (раствор в H_2O)}	-158.30; -159.10; -163.88; -165.52; -161.06 Среднее $-(161.57 \pm 3.83)$

^a Ниже чувствительности прибора.

Таблица 2

Стандартные энтальпии образования соединений, используемые в расчетах [9]	
Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$, кДж/моль
UO ₃ , κ, γ	1223.8 ± 2.1
Na ₂ U ₂ O ₇ , κ	3196.6 ± 4.2
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O, κ	2138.902
H ₂ O, ж	285.829 ± 0.04
RbNO ₃ , κ	495.132 ± 0.543
NaNO ₃ , κ	468.189 ± 0.543
K ₂ WO ₄ , κ	1580.296
CsNO ₃ , κ	505.720 ± 0.585

Отсюда, в соответствии с законом Гесса, можно записать следующие выражения:

$$\Delta_f H_{17}^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_f H_9^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_f H_{10}^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_f H_{11}^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_f H_{12}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_f H_{13}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_f H_{14}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_f H_{15}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_f H_{16}^\circ(298 \text{ K}) \quad (18)$$

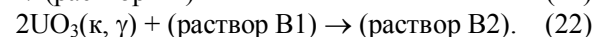
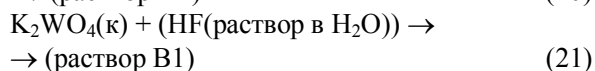
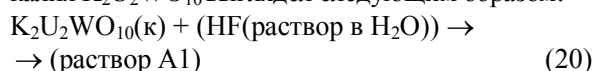
и

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}, \kappa) = & 2\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{RbNO}_3, \kappa) + \\ & + 3\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{UO}_3, \kappa, \gamma) + \\ & + 2\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \kappa) - \\ & - \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7, \kappa) - \\ & - 2\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{NaNO}_3, \kappa) - \\ & - 4\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_f H_{17}^\circ(298 \text{ K}). \end{aligned} \quad (19)$$

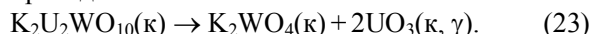
По последнему соотношению (уравнению (19)) с использованием экспериментально определенных величин $\Delta_f H_{9-16}^\circ(298 \text{ K})$ (табл. 3) и литературных данных (табл. 2) была вычислена стан-

дартная энтальпия образования урановольфрамата рубидия $\text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$, равная $-(3861 \pm 14)$ кДж/моль.

Термохимический цикл для урановольфрамата калия $\text{K}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}$ выглядел следующим образом:



Значения энтальпий отдельных реакций приведены в табл. 4.



Отсюда, в соответствии с законом Гесса, можно записать следующие выражения:

$$\Delta_f H_{23}^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_f H_{20}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_f H_{21}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_f H_{22}^\circ(298 \text{ K}) \quad (24)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{K}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}, \kappa) = & \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{K}_2\text{WO}_4, \kappa) + \\ & + 2\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{UO}_3, \kappa, \gamma) - \Delta_f H_{23}^\circ(298 \text{ K}). \end{aligned} \quad (25)$$

По последнему соотношению (уравнению (25)) с использованием экспериментально определенных величин $\Delta_f H_{20-22}^\circ(298)$ (табл. 4) и литературных данных (табл. 2) была вычислена стандартная энтальпия образования урановольфрамата калия $\text{K}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}$, равная $-(4185 \pm 8)$ кДж/моль.

Термохимический цикл для урановольфрамата рубидия $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}$ выглядел следующим образом:

Таблица 3

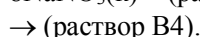
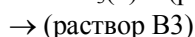
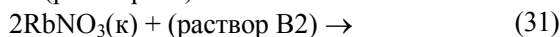
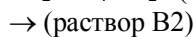
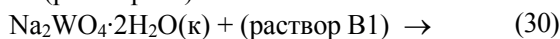
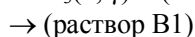
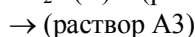
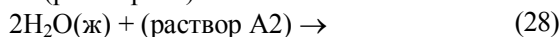
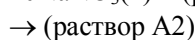
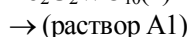
Стандартные энтальпии реакций термохимического цикла для урановольфрамата рубидия $\text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}$

№	Реакция	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$, кДж
(9)	$\text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\kappa) + \text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O}) \rightarrow \text{раствор A1}$ {0.4077 г $\text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\kappa)$ + 26.43 г $\text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O})$ }	-105.62; -112.15; -108.88; -107.85; -109.16 Среднее $-(108.73 \pm 2.93)$
(10)	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\kappa) + \text{раствор A1} \rightarrow \text{раствор A2}$ {0.2586 г $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\kappa)$ + (0.4077 г $\text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\kappa)$ + 26.43 г $\text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O})$)}	-256.25; -243.05; -246.28; -255.09; -239.17; -246.81 Среднее $-(247.78 \pm 7.04)$
(11)	$10\text{NaNO}_3(\kappa) + \text{раствор A2} \rightarrow \text{раствор A3}$ {0.3467 г $\text{NaNO}_3(\kappa)$ + (0.2586 г $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\kappa)$ + 0.4077 г $\text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\kappa)$ + 26.43 г $\text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O})$)}	156.71; 159.89; 157.60; 148.13; 153.27; 152.61; 157.20 Среднее 155.06 ± 3.68
(12)	$4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{раствор A3} \rightarrow \text{раствор A4}$ {0.0294 г $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ + (0.3467 г $\text{NaNO}_3(\kappa)$ + 0.2586 г $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\kappa)$ + 0.4077 г $\text{Rb}_2\text{UW}_2\text{O}_{10}(\kappa)$ + 26.43 г $\text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O})$)}	0 Среднее 0
(13)	$2\text{RbNO}_3(\kappa) + \text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O}) \rightarrow \text{раствор B1}$ {0.1203 г $\text{RbNO}_3(\kappa)$ + 26.43 г $\text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O})$ }	26.9923.52; 25.87; 22.66; 23.98; 25.41; 24.53; 24.77; 25.01; 24.71; 24.68; 24.13 Среднее 24.69 ± 0.78
(14)	$8\text{NaNO}_3(\kappa) + \text{раствор B1} \rightarrow \text{раствор B2}$ {0.2773 г $\text{NaNO}_3(\kappa)$ + (0.1203 г $\text{RbNO}_3(\kappa)$ + 26.43 г $\text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O})$)}	128.32; 129.04; 125.12; 123.52; 120.8; 124.64; 127.92; 121.60; 135.92 Среднее 126.32 ± 3.55
(15)	$3\text{UO}_3(\kappa, \gamma) + \text{раствор B2} \rightarrow \text{раствор B3}$ {0.35 г $\text{UO}_3(\kappa, \gamma)$ + (0.2773 г $\text{NaNO}_3(\kappa)$ + 0.1203 г $\text{RbNO}_3(\kappa)$ + 26.43 г $\text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O})$)}	-396.00; -385.68; -384.69; -387.96 Среднее $-(388.58 \pm 8.16)$
(16)	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\kappa) + \text{раствор B3} \rightarrow \text{раствор B4}$ {0.2691 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\kappa)$ + (0.35 г $\text{UO}_3(\kappa, \gamma)$ + 0.2773 г $\text{NaNO}_3(\kappa)$ + 0.1203 г $\text{RbNO}_3(\kappa)$ + 26.43 г $\text{HF}(\text{раствор в H}_2\text{O})$)}	-158.30; -159.10; -163.88; -165.52; -161.06 Среднее $-(161.57 \pm 3.83)$

Таблица 4

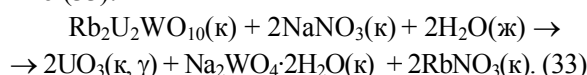
Стандартные энтальпии реакций термохимического цикла для урановольфрамата калия $K_2U_2WO_{10}$

№	Реакция	$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$, кДж
(20)	$K_2U_2WO_{10}(к) + HF(\text{раствор в } H_2O) \rightarrow \text{раствор A1}$ {0.3681 г $K_2U_2WO_{10}(к)$ + 26.43 г HF(раствор в H_2O)}	-203.42; 207.59; -205.78 Среднее $-(205.60 \pm 5.19)$
(21)	$K_2WO_4(к) + HF(\text{раствор в } H_2O) \rightarrow \text{раствор B1}$ {0.1995 г $K_2WO_4(к)$ + 26.43 г HF(раствор в H_2O)}	-101.98; -104.08; -104.71; -102.87 Среднее $-(103.41 \pm 1.94)$
(22)	$2UO_3(к, \gamma) + \text{раствор B1} \rightarrow \text{раствор B2}$ {0.2345 г $UO_3(к, \gamma)$ + (0.1995 г $K_2WO_4(к)$ + 26.43 г HF(раствор в H_2O))}	-264.00; -257.12; -256.46; -258.64 Среднее $-(259.06 \pm 5.44)$



Значения энтальпий отдельных реакций приведены в табл. 5.

Алгебраическая сумма уравнений (26)+(27)+ (28)-(29)-(30)-(31)-(32) приводит к уравнению (33):



Отсюда, в соответствии с законом Гесса, можно записать следующие выражения:

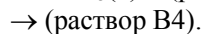
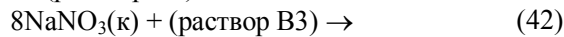
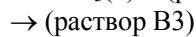
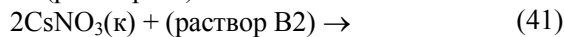
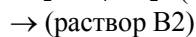
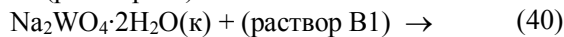
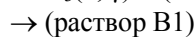
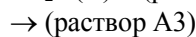
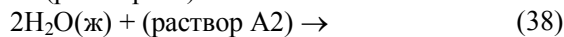
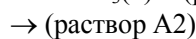
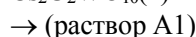
$$\Delta_r H_{33}^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_r H_{26}^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r H_{27}^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r H_{28}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r H_{29}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r H_{30}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r H_{31}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r H_{32}^\circ(298 \text{ K}) (34)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, Rb_2U_2WO_{10}, к) &= \\ &= 2\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, UO_3, к, \gamma) + \\ &+ \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, Na_2WO_4 \cdot H_2O, к) + \\ &+ 2\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, RbNO_3, к) - \\ &- 2\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, NaNO_3, к) - \\ &- 2\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, H_2O, ж) - \Delta_r H_{33}^\circ(298 \text{ K}). \end{aligned} (35)$$

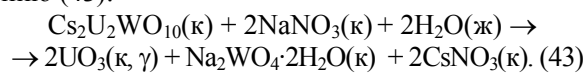
По последнему соотношению (уравнению (35)) с использованием экспериментально определенных величин $\Delta_r H_{26-32}^\circ(298 \text{ K})$ (табл. 5) и литературных данных (табл. 2) была вычислена стандартная энтальпия образования урановольфрамата рубидия $Rb_2U_2WO_{10}$, равная $-(4210 \pm 10)$ кДж/моль.

Термохимический цикл для урановольфрамата цезия $Cs_2U_2WO_{10}$ выглядел следующим образом:



Значения энтальпий отдельных реакций приведены в табл. 6.

Алгебраическая сумма уравнений (36)+(37)+ (38)-(39)-(40)-(41)-(42) приводит к уравнению (43):



Отсюда, в соответствии с законом Гесса, можно записать следующие выражения:

$$\Delta_r H_{43}^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_r H_{36}^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r H_{37}^\circ(298 \text{ K}) + \Delta_r H_{38}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r H_{39}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r H_{40}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r H_{41}^\circ(298 \text{ K}) - \Delta_r H_{42}^\circ(298 \text{ K}) (44)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, Cs_2U_2WO_{10}, к) &= \\ &= 2\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, UO_3, к, \gamma) + \\ &+ \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, Na_2WO_4 \cdot H_2O, к) + \\ &+ 2\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, CsNO_3, к) - \\ &- 2\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, NaNO_3, к) - \\ &- 2\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, H_2O, ж) - \Delta_r H_{43}^\circ(298 \text{ K}). \end{aligned} (45)$$

По последнему соотношению (уравнению (45)) с использованием экспериментально определенных величин $\Delta_r H_{36-42}^\circ(298 \text{ K})$ (табл. 6) и литературных данных (табл. 2) была вычислена стандартная энтальпия образования урановольфрамата цезия $Cs_2U_2WO_{10}$, равная $-(4227 \pm 10)$ кДж/моль.

Таблица 5

**Стандартные энтальпии реакций термохимического цикла
для урановольфрамата рубидия $Rb_2U_2WO_{10}$**

№	Реакция	$\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$, кДж
(26)	$Rb_2U_2WO_{10}(к) + HF(\text{раствор в } H_2O) \rightarrow \text{раствор A1}$ {0.4062 г $Rb_2U_2WO_{10}(к)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$ }	-206.43; -212.58; -207.43; -210.51 Среднее $-(209.24 \pm 4.49)$
(27)	$10NaNO_3(к) + \text{раствор A1} \rightarrow \text{раствор A2}$ {0.3467 г $NaNO_3(к)$ + (0.4062 г $Rb_2U_2WO_{10}(к)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	156.71; 159.89; 157.60; 148.13; 153.27; 152.61; 157.20 Среднее 155.06 ± 3.68
(28)	$2H_2O(ж) + \text{раствор A2} \rightarrow \text{раствор A3}$ {0.0148 г $H_2O(ж)$ + (0.3467 г $NaNO_3(к)$ + 0.4062 г $Rb_2U_2WO_{10}(к)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	0 Среднее 0
(29)	$2UO_3(к, \gamma) + HF(\text{раствор в } H_2O) \rightarrow \text{раствор B1}$ {0.2345 г $UO_3(к, \gamma)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$ }	-264.00; -257.12; -256.46; -258.64 Среднее $-(259.06 \pm 5.44)$
(30)	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O(к) + \text{раствор B1} \rightarrow \text{раствор B2}$ {0.1345 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O(к)$ + (0.2345 г $UO_3(к, \gamma)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	-88.02; -88.86; -83.64; -88.04; -86.88 Среднее $-(87.09 \pm 2.55)$
(31)	$2RbNO_3(к) + \text{раствор B2} \rightarrow \text{раствор B3}$ {0.1203 г $RbNO_3(к)$ + (0.1345 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O(к)$ + 0.2345 г $UO_3(к, \gamma)$ + + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	26.99; 23.52; 25.87; 22.66; 23.98; 25.41; 24.53; 24.77; 25.01; 24.71; 24.68; 24.13 Среднее 24.69 ± 0.71
(32)	$8NaNO_3(к) + \text{раствор B3} \rightarrow \text{раствор B4}$ {0.2773 г $NaNO_3(к)$ + (0.1203 г $RbNO_3(к)$ + 0.1345 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O(к)$ + + 0.2345 г $UO_3(к, \gamma)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	128.32; 129.04; 125.12; 123.52; 120.8; 124.64; 127.92; 121.60; 135.92 Среднее 126.32 ± 3.55

Таблица 6

**Стандартные энтальпии реакций термохимического цикла
для урановольфрамата цезия $Cs_2U_2WO_{10}$**

№	Реакция	$\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$, кДж
(36)	$Cs_2U_2WO_{10}(к) + HF(\text{раствор в } H_2O) \rightarrow \text{раствор A1}$ {0.4451 г $Rb_2U_2WO_{10}(к)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$ }	-205.75; -203.37; -207.36; -207.83 Среднее $-(206.08 \pm 3.20)$
(37)	$10NaNO_3(к) + \text{раствор A1} \rightarrow \text{раствор A2}$ {0.3467 г $NaNO_3(к)$ + (0.4451 г $Cs_2U_2WO_{10}(к)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	156.71; 159.89; 157.60; 148.13; 153.27; 152.61; 157.20 Среднее 155.06 ± 3.68
(38)	$2H_2O(ж) + \text{раствор A2} \rightarrow \text{раствор A3}$ {0.0148 г $H_2O(ж)$ + (0.3467 г $NaNO_3(к)$ + 0.4451 г $Cs_2U_2WO_{10}(к)$ + + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	0 Среднее 0
(39)	$2UO_3(к, \gamma) + HF(\text{раствор в } H_2O) \rightarrow \text{раствор B1}$ {0.2345 г $UO_3(к, \gamma)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$ }	-264.00; -257.12; -256.46; -258.64 Среднее $-(259.06 \pm 5.44)$
(40)	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O(к) + \text{раствор B1} \rightarrow \text{раствор B2}$ {0.1345 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O(к)$ + (0.2345 г $UO_3(к, \gamma)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	-88.02; -88.86; -83.64; -88.04; -86.88 Среднее $-(87.09 \pm 2.55)$
(41)	$2CsNO_3(к) + \text{раствор B2} \rightarrow \text{раствор B3}$ {0.1598 г $CsNO_3(к)$ + (0.1345 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O(к)$ + 0.2345 г $UO_3(к, \gamma)$ + + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	29.55; 29.82; 29.78; 29.14; 29.83; 28.63; 30.39; 29.76 Среднее 29.61 ± 0.44
(42)	$8NaNO_3(к) + \text{раствор B3} \rightarrow \text{раствор B4}$ {0.2773 г $NaNO_3(к)$ + (0.1598 г $CsNO_3(к)$ + 0.1345 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O(к)$ + + 0.2345 г $UO_3(к, \gamma)$ + 26.43 г $HF(\text{раствор в } H_2O)$)}	128.32; 129.04; 125.12; 123.52; 120.8; 124.64; 127.92; 121.60; 135.92 Среднее 126.32 ± 3.55

Таким образом, методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования шести урановольфрамов, образующихся в системах $A^I_2O-UO_3-WO_3$ ($A^I - Na, K, Rb, Cs$). Значения сведены в табл. 7.

Для анализа влияния состава рассматриваемых соединений на значение их энтальпий образования вычисляли сумму стандартных энтальпий образования кристаллических оксидов ($\Delta_\Sigma H^\circ$) A^I_2O , UO_3 и WO_3 при $T = 298\text{ K}$ с

Таблица 7

Значения стандартных энтальпий образования урановольфраматов ($-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль), образующихся в системах $A^I_2O-UO_3-WO_3$ ($A^I - Na, K, Rb, Cs$)

Состав	Na	K	Rb	Cs
$A^I_2UW_2O_{10}$	3755 ± 13	3897 ± 13 [7]	3861 ± 14	—
$A^I_2U_2WO_{10}$	—	4185 ± 8	4210 ± 10	4227 ± 10

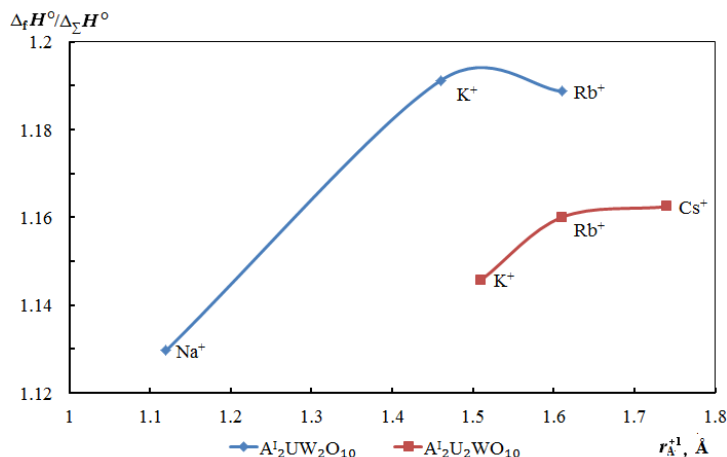


Рис. Зависимость значений $\Delta_f H^\circ / \Delta_\Sigma H^\circ$ урановольфраматов состава $A^I_2UW_2O_{10}$ ($A^I - Na, K, Rb$) и $A^I_2U_2WO_{10}$ ($A^I - K, Rb, Cs$) от радиуса иона соответствующих щелочных металлов

учетом стехиометрии для каждого из рассматриваемых урановольфраматов щелочных металлов. Например, для $Na_2UW_2O_{10}$ это выглядело следующим образом:

$$\Delta_\Sigma H^\circ = \Delta_f H^\circ(298, Na_2O, \kappa) + \Delta_f H^\circ(298, UO_3, \kappa, \gamma) + 2\Delta_f H^\circ(298, WO_3, \kappa).$$

Анализ зависимости $\Delta_f H^\circ / \Delta_\Sigma H^\circ$ от радиуса иона (по Шеннону [10]) соответствующих щелочных металлов для рассматриваемых соединений показал, что стабилизация структур возрастает от производного натрия к производному цезия (рисунок). Это вполне логично ввиду снижения электроотрицательности в ряду от натрия к цезию.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.В37.21.0812 от 31.08.2012).

Список литературы

1. Красовская Т.И., Поляков Ю.А., Розанов И.А. Дифольфраматоуранилаты щелочных металлов // Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 6. С. 1090–1093.
2. Крюкова А.И., Брагина Р.А., Казанцев Г.Н., Коршунов И.А. Вольфрамат уранила и вольфрамат циркония в солевых расплавах // Радиохимия. 1987. Т. 5. С. 599–602.
3. Красовская Т.И., Поляков Ю.А., Розанов И.А. Взаимодействие в системе $K_2WO_4-UO_2WO_4$ // Изв.

АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 6. С. 1134.

4. Alekseev E.V., Suleimanov E.V., Marychev M.O., Chuprunov E.V., Fukin G.K. Crystal Structure of Uranyl Tungstate $Cs_2U_2WO_{10}$ // J. Structural Chemistry. 2006. Т. 47. № 5. С. 881–886.

5. Krivovichev S.V., Burns P.C. A novel rigid uranyl tungstate sheet in the structures of $Na_2[(UO_2)W_2O_8]$ and a- and b- $Ag_2[(UO_2)W_2O_8]$ // Solid State Science. 2003. Т. 5. С. 373–381.

6. Obbade S., Dion C., Bekaert E., Yagoubi S., Saadi M., Abraham F. Synthesis and crystal structure of two new uranyl tungstates $M_2(UO_2)(W_2O_8)$ ($M = Na, K$), $M_2(UO_2)_2(WO_3)O$ ($M = K, Rb$), and $Na_{10}(UO_2)_8(W_5O_{20})O_8$ // J. Solid State Chemistry. 2003. Т. 172. С. 305–318.

7. Lelet M.I., Ogurtsova O.V., Suleimanov E.V., Geiger C.A., Depmeier W., Alekseev E.V. A calorimetric and thermodynamic investigation of potassium uranyl tungstate $K_2[(UO_2)(W_2O_8)]$ // J. Chem. Thermodyn. 2013. Т. 57. С. 430–435.

8. Лелет М.И., Шарков В.В., Нургалиев И.Ф., Сулейманов Е.В. Новое аппаратное решение в области реакционной калориметрии // Вестник ННГУ. 2011. Т. 3 (1). С. 97–101.

9. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР. Вып. I–X. 1965–1981.

10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallographica. 1976. Т. A32. С. 751–767.

THERMOCHEMISTRY OF ALKALI METAL URANYL TUNGSTATES

M.I. Lelet, E.V. Suleimanov, E.V. Alekseev, V.V. Veridusova, A.O. Korshunov, D.G. Fukina

Seven alkali metal uranyl tungstates with the general formulae of $A^I_2UW_2O_{10}$ ($A^I - Na, Rb$) and $A^I_2U_2WO_{10}$ ($A^I - K, Rb, Cs$) have been synthesized in the form of monophasic polycrystalline powder. Their standard enthalpies of formation have been found by reaction calorimetry. Crystal-phase identification of the compounds has been confirmed by XRD analysis, IR-spectroscopy and DTA analysis.

Keywords: thermochemistry, alkali metal uranyl tungstates, enthalpy of formation.