

УДК 546.791.6

**ТЕРМОХИМИЯ ДИУРАНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**© 2007 г. *Е.А. Медина<sup>1</sup>, Е.В. Сулейманов<sup>1</sup>, А.В. Голубев<sup>1</sup>, О.А. Егорова<sup>2</sup>*<sup>1</sup> Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского<sup>2</sup> Дайджин-университет, г. Почон, Южная Корея[suev@uic.nnov.ru](mailto:suev@uic.nnov.ru)

Поступила в редакцию 25.05.2007

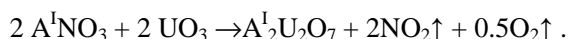
Синтезированы в виде монофазных поликристаллических порошков диуранаты щелочных металлов общей формулы  $A^1_2U_2O_7$ ,  $A^1$  – Li, Na, K, Rb, Cs. Методом реакционной адиабатической калориметрии определены их стандартные энтальпии образования. Фазовая индивидуальность образцов подтверждена методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического и дифференциально термогравиметрического

**Введение**

Ранее рассматриваемые соединения были изучены термическим [1], ИК-спектроскопическим [2], рентгенофазовым [3–6] и рентгеноструктурным [7] методами анализа, термодинамического описания веществ  $A^1_2U_2O_7$  (где  $A^1$  – Li, K и Rb) не проводилось. Стандартная энтальпия образования  $Na_2U_2O_7$  была определена авторами [8], её значение использовалось нами в качестве опорной величины при расчёте стандартных энтальпий образования остальных диуранатов щелочных металлов. Стандартная энтальпия образования  $Cs_2U_2O_7$  была оценена авторами [9], данная величина приведена в [9] без погрешности.

**Экспериментальная часть**

Образцы для исследований готовили длительным (до 72 часов) спеканием навесок исходных веществ, взятых в необходимых стехиометрических соотношениях. В качестве исходных веществ использовали  $UO_3$  и  $A^1NO_3$  чистотой не ниже ХЧ. Синтез проводили в два этапа. Сначала шихту помещали в платиновый тигель и прокаливали при температуре 400°C в течение суток. Далее образцы диспергировали и прокаливали до полной гомогенизации. Процесс синтеза можно описать следующим уравнением:



Фазовую индивидуальность соединений контролировали методами ИК-спектроскопического, дифференциально-термогравиметрического анализа и рентгенометрически. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали с помощью дифрактометра «ДРОН-3.0» (излучение  $CuK_{\alpha}$ ). Рентгенограммы полученных образцов полностью соответствуют

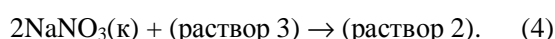
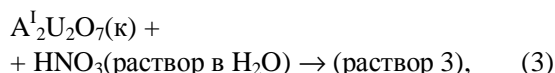
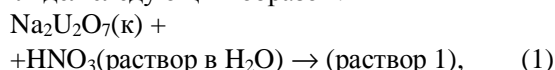
рентгенограммам диуранатов щелочных металлов, приведённым в [3–6]. Это подтверждает, что полученные нами для исследований образцы по своему строению аналогичны диуранатам щелочных металлов, описанным ранее. ИК-спектроскопическое исследование (спектрометр SPEKORD M80) и термический анализ (дериватограф системы PAULIK-PAULIK-ERDEY) показали отсутствие в исследованных образцах кристаллизационной и сорбированной воды.

Тепловые эффекты химических реакций определяли с использованием адиабатического реакционного калориметра. Эксперименты проводили в тонкостенной тefлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, куда помещали навеску исследуемого вещества, и внешнего – с раствором азотной кислоты (3М). Смешивание реагентов осуществляли путём выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали термометром сопротивления и электрическим блоком, сопряженным с цифровым вольтметром Ц-516. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью ВРТ-2 и системы водяного охлаждения. Для выявления систематических погрешностей определяли энтальпию растворения хлорида калия (квалификация ОСЧ) в бидистиллированной воде. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов не превышала 1.5–3.0%.

**Результаты и их обсуждение**

Для расчета тепловых эффектов рассматриваемых соединений определяли стандартные энтальпии реакций взаимодействия ряда веществ ( $\Delta_f H^\circ$ ) с водным раствором азотной кислоты (3М) при  $T = 298$  К.

Для соединений с общей формулой  $A^I_2U_2O_7$  (где  $A^I$  – K, Rb и Cs) термохимический цикл выглядел следующим образом:



По результатам пяти параллельных опытов в каждой серии экспериментов получили следующие средние значения энтальпий реакций (1)–(4):

$$\Delta_f H_1^\circ(298) = -161.6 \pm 4.5;$$

$$\Delta_f H_2^\circ(298) = 18.4 \pm 0.1 (A^I - K),$$

$$22.1 \pm 0.3 (A^I - Rb),$$

$$25.6 \pm 1.0 (A^I - Cs);$$

$$\Delta_f H_3^\circ(298) = -134.0 \pm 4.7 (A^I - K),$$

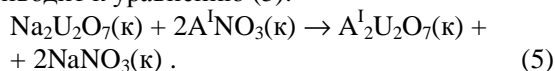
$$-142.0 \pm 2.2 (A^I - Rb),$$

$$-149.8 \pm 5.7 (A^I - Cs);$$

$$\Delta_f H_4^\circ(298) = 12.4 \pm 1.0 \text{ кДж/моль}$$

соответственно.

В реакциях (1)–(4) соотношения реагентов были подобраны таким образом, чтобы состав растворов, образующихся в результате реакций (2) и (4) (раствор 2), был идентичным. С учетом этого алгебраическая сумма уравнений (1)–(4) приводит к уравнению (5):



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

$$\Delta_f H_5^\circ(298) = \Delta_f H_1^\circ(298) + \Delta_f H_2^\circ(298) - \Delta_f H_3^\circ(298) - \Delta_f H_4^\circ(298),$$

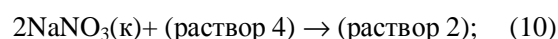
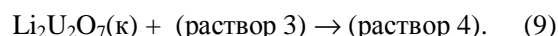
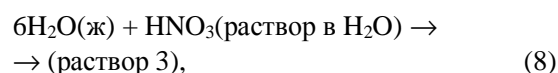
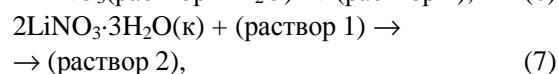
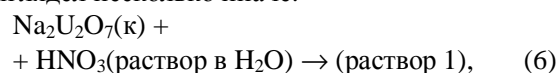
$$\Delta_f H^\circ(298, A^I_2U_2O_7, к) = \Delta_f H_5^\circ(298) + \Delta_f H^\circ(298, Na_2U_2O_7, к) + 2\Delta_f H^\circ(298, A^I NO_3, к) - 2\Delta_f H^\circ(298, NaNO_3, к).$$

По последнему соотношению с использованием экспериментально определенных величин и литературных данных ( $\Delta_f H^\circ(298, Na_2U_2O_7, к) = -3196.6 \pm 4.2$  [8];  $\Delta_f H^\circ(298, A^I NO_3, к) = -494.5 \pm 0.5 (A^I - K)$ ,  $-495.1 \pm 0.5 (A^I - Rb)$ ,  $-505.7 \pm 0.5 (A^I - Cs)$ ;  $\Delta_f H^\circ(298, NaNO_3, к) = -468.2 \pm 0.5$  кДж/моль [10]) рассчитали искомые стандартные энтальпии образования ди-уранатов калия, рубидия и цезия:

$$\Delta_f H^\circ(298, A^I_2U_2O_7, к) = -3265 \pm 2 (A^I - K),$$

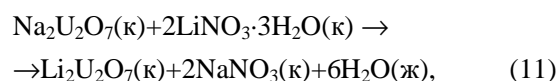
$$-3251 \pm 5 (A^I - Rb), -3257 \pm 3 (A^I - Cs) \text{ кДж/моль.}$$

Для диураната лития термохимический цикл выглядел несколько иначе:



$\Delta_f H_6^\circ(298) = -161.6 \pm 4.5$ ;  $\Delta_f H_7^\circ(298) = 29.7 \pm 0.6$ ;  $\Delta_f H_8^\circ(298) = 0$  (в пределах погрешности эксперимента);  $\Delta_f H_9^\circ(298) = -227.9 \pm 6.3$ ;  $\Delta_f H_{10}^\circ(298) = 12.4 \pm 1.0$  кДж/моль.

$$[(6)+(7)-(8)-(9)-(10)]=(11),$$



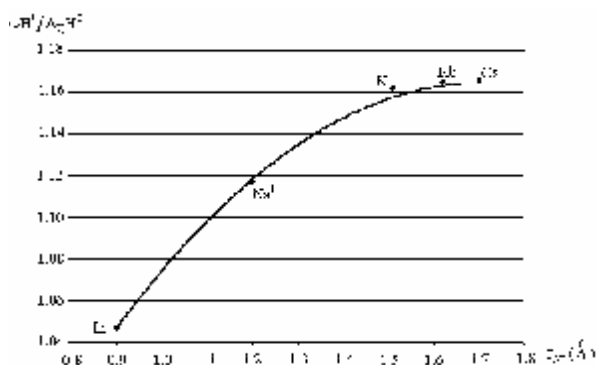
$$\Delta_f H_{11}^\circ(298) = \Delta_f H_6^\circ(298) + \Delta_f H_7^\circ(298) - \Delta_f H_8^\circ(298) - \Delta_f H_9^\circ(298) - \Delta_f H_{10}^\circ(298),$$

$$\Delta_f H^\circ(298, Li_2U_2O_7, к) = \Delta_f H_{11}^\circ(298) + \Delta_f H^\circ(298, Na_2U_2O_7, к) + 2\Delta_f H^\circ(298, LiNO_3 \cdot 3H_2O, к) - 6\Delta_f H^\circ(298, H_2O, ж) - 2\Delta_f H^\circ(298, NaNO_3, к).$$

С учётом справочных данных ( $\Delta_f H^\circ(298, LiNO_3 \cdot 3H_2O, к) = -1372.1 \pm 0.6$  [10],  $\Delta_f H^\circ(298, H_2O, ж) = -285.80 \pm 0.04$  кДж/моль [10])

$$\Delta_f H^\circ(298, Li_2U_2O_7, к) = -3188 \pm 2 \text{ кДж/моль.}$$

Для анализа влияния состава рассматриваемых соединений на значение их энтальпий образования вычисляли сумму стандартных энтальпий образования кристаллических оксидов ( $\Delta_\Sigma H^\circ$ )  $A^I_2O$  и  $\gamma-UO_3$  [10] при  $T = 298$  К с учётом стехиометрии для каждого из рассматриваемых диуранатов



ис. Зависимость значений  $\Delta_f H^\circ / \Delta_\Sigma H^\circ$  диуранатов  $A^I_2U_2O_7$  где  $A^I$  – Li, Na, K, Rb, Cs) от радиуса иона соответствующих щелочных металлов

щелочных металлов.

Например, для  $\text{Li}_2\text{U}_2\text{O}_7$  это выглядело следующим образом:

$$\Delta_{\Sigma}\text{H}^{\circ} = \Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}(298, \text{Li}_2\text{O}, \kappa) + 2\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}(298, \text{UO}_3, \kappa, \gamma).$$

Анализ зависимости  $\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}/\Delta_{\Sigma}\text{H}^{\circ}$  от радиуса иона соответствующих щелочных металлов для рассматриваемых соединений показал, что стабилизация структур возрастает от производного лития к производному цезия (рис.). Это вполне логично ввиду снижения электроотрицательности в ряду от лития к цезию.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МД-9145.2006.3).

#### Список литературы

1. Sali S.K., Kulkarni N.K., Mudher Singh K.D. // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 425. – P. 28–33.
2. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. // Vibrational Spectroscopy. – 2001. – V. 25. – P. 223–230.
3. Tuossaint C., Avogadro J. // Inorg. Nucl. Chem. – 1974. – V. 36. – P. 781.
4. Kovba, L. // Sov. Radiochem. (Engl. Transl.) / L. Kovba. – 1972. – V.14. – P. 746.
5. Van Egmond A. // Thesis. University of Amsterdam. – Amsterdam: Netherland. Private Communication, 1976.
6. Van Egmond A. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1976. – V. 38. – P. 2105.
7. Yagoubi S., Obbade S., Dion C., Abraham F. // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – V. 178. – P. 3218–3232.
8. Cordfunke E.H.P., Loopstra B.O. // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1971. – V. 33. – P. 2427.
9. O'Hare P.A.G., Flotow H.E., Hoekstra H.R. // J. Chem. Thermodyn. – 1981. – V. 13, № 11. – P.1075–1080.
10. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Изд-во АН СССР, 1965–1981. Вып. I–X.

## THERMOCHEMISTRY OF THE DIURANATES OF ALKALI METALS

*E.A. Medina, E.V. Suleymanov, A.V. Golubev, O.A. Egorova*

Diuranates of alkali metals with the general formula of  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{U}_2\text{O}_7$  have been synthesized in the form of monophase polycrystalline powder. Standard enthalpies for formation of the specified compounds was studied by means of the reaction calorimetry method. Crystal-phase identification of the compounds was confirmed by XRD analysis, IR-spectroscopy and DTA analyses.