

На правах рукописи

**ЧЕРНОРУКОВА АННА СЕРГЕЕВНА**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА УРАНОСИЛИКАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Нижний Новгород, 2003

Работа выполнена на кафедре физической химии  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор

Карякин Николай Владимирович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор

Скоробогатова Евгения Владимировна

доктор химических наук, профессор

Еллиев Юрий Ефремович

**Ведущая организация:**

Институт химии высококочистых веществ РАН (г. Нижний Новгород)

Защита состоится «\_\_\_» июля 2003г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 в Нижегородском государственном техническом университете по адресу: 603600, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета

Автореферат разослан «\_\_\_» мая 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

3  
СОЛ

Соколова Т.Н.



**Актуальность темы.** Синтез новых соединений и изучение неизвестных ранее физико-химических свойств является актуальным и с точки зрения химической науки имеет фундаментальный характер. С момента возникновения химической термодинамики одной из важнейших задач этой науки является определение стандартных термодинамических функций индивидуальных веществ. Такие данные необходимы для решения целого ряда задач и, прежде всего, для расчета равновесий химических реакций при различных температурах и давлениях. В связи с этим настоящая диссертационная работа посвящена комплексному физико-химическому исследованию ураносиликатов щелочных элементов с общей формулой  $M^I[HSiUO_6] \cdot nH_2O$ , где  $M^I$  – Li, Na, K, Rb, Cs, в котором представлены результаты определения стандартных термодинамических функций исследованных соединений и различных реакций и процессов с их участием.

Некоторые силикаты урана состава  $M^I[HSiUO_6] \cdot nH_2O$  (производные калия) являются широко распространенными минеральными соединениями. Другие (производные лития, рубидия, цезия) в природе не встречаются и могут быть получены лишь синтетически. Как те, так и другие могут быть использованы как универсальные формы связывания урана в природной среде и в различных технологических процессах от добычи и переработки урановой руды до захоронения радиоактивных отходов. Однако фрагментарность в исследовании свойств, отсутствие полной и достоверной информации о составе, строении и свойствах всех представителей ряда ураносиликатов щелочных элементов на протяжении длительного времени являлись причиной практически полной неизученности термодинамических характеристик соединений этого ряда.

Диссертационная работа выполнена в рамках тематического плана научно-исследовательских работ Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского при финансовой поддержке Рос-



сийского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 02-03-33055).

**Цель работы** состояла в определении стандартных энтальпий образования при 298.15 К урансодержащих соединений общей формулы  $M^I[HSiUO_6]$  и их кристаллогидратов  $M^I[HSiUO_6] \cdot nH_2O$ , где  $M^I$  – Li, Na, K, Rb, Cs; изучении температурных зависимостей теплоемкостей этих соединений в интервале 6–300 К, определении абсолютных энтропий и функций Гиббса образования, а также стандартных термодинамических функций различных процессов с участием исследованных соединений.

**Научная новизна работы.** Впервые по результатам реакционной calorиметрии определены стандартные энтальпии образования ураносиликатов щелочных металлов и их кристаллогидратов при 298.15 К. Абсолютная погрешность полученных результатов не превышает 5.0 кДж/моль, что составляет около 0.15% от величин энтальпий образования соответствующих соединений.

Впервые в интервале 6–300 К изучена теплоемкость и рассчитаны энтропия, энтальпия и функция Гиббса образования при 298.15 К указанных соединений с погрешностью, не превышающей 2% при  $T < 15$  К, 0.5% при  $T = 15-40$  К и 0.2% при  $T = 40-300$  К.

Вычислены и проанализированы стандартные термодинамические функции реакций дегидратации кристаллогидратов ураносиликатов щелочных элементов, реакций ионного обмена, а также термодинамические функции процессов растворения ураносиликатов в водных растворах.

Все полученные результаты обсуждены и табулированы. Они представляют собой экспериментальную количественную основу химической термодинамики ураносиликатов щелочных элементов.

**Практическая значимость работы.** Полученные значения стандартных термодинамических функций образования ураносиликатов щелочных элементов и реакций с их участием могут быть использованы



при моделировании и разработке технологических процессов переработки минералоподобных соединений урана, изученных в диссертационной работе.

Полученный экспериментальный материал и установленные закономерности могут быть включены в справочные издания и учебные пособия по неорганической химии и химической термодинамике.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

- Пятой конференции молодых ученых-химиков г.Н. Новгорода. г.Н. Новгород, 14-15 мая 2002г.
- Седьмой Нижегородской научной сессии молодых ученых (естественнонаучные дисциплины). г.Н. Новгород, 21-26 апреля 2002г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи и 1 статья принята в печать в «Журнале физической химии».

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 112 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, приложения и списка цитируемой литературы. Работа содержит 33 таблицы и 16 рисунков. Список литературы включает 58 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к работе изложены цели и задачи поставленного исследования. Первая глава посвящена обзору данных литературы по синтезу, анализу и структуре ураносиликатов щелочных элементов. Во второй главе описаны аппаратура, методы исследования и обработки экспериментальных данных. Третья глава включает экспериментальные результаты, схемы расчета стандартных термодинамических функций образования ураносиликатов щелочных элементов, термодинамические



характеристики различных процессов с их участием. Здесь же приведен анализ и обсуждение полученных данных.

## **Глава I. Синтез, строение и свойства ураносиликатов щелочных металлов (обзор литературы)**

В данной главе представлены имеющиеся в литературе сведения о синтезе, строении, функциональном составе ураносиликатов щелочных элементов, а также о механизме дегидратации их кристаллогидратов. Как показал обзор литературы, информация, посвященная систематическому исследованию, направленному на изучение термодинамических свойств этих соединений, в научной литературе отсутствует. В этой связи, к числу основных задач данной диссертационной работы были отнесены следующие:

- определение стандартных энтальпий образования ураносиликатов щелочных элементов в форме безводных соединений и их кристаллогидратов;
- изучение температурных зависимостей теплоемкостей ураносиликатов щелочных элементов;
- расчет стандартных энтропий и функций Гиббса образования исследуемых соединений;
- определение термодинамических функций и констант равновесия реакций дегидратации кристаллогидратов ураносиликатов щелочных элементов;
- определение термодинамических функций и констант равновесия реакций ионного обмена с участием ураносиликата калия и ионов щелочных элементов;
- термодинамический анализ равновесий в системах «осадок ураносиликата щелочного элемента – раствор» для различных форм кремния в водном растворе.



## Глава II. Аппаратура, реактивы, объекты исследования, методы исследования соединений ряда $M^I[HSiUO_6] \cdot nH_2O$ , где $M^I - Li, Na, K, Rb, Cs$

Во второй главе описаны методы синтеза и исследования ураносиликатов щелочных элементов.

Ураносиликаты щелочных элементов состава  $M^I[HSiUO_6] \cdot nH_2O$ , где  $M^I - Li, Na, K, Rb, Cs$ , синтезировали по известным методикам совместно с сотрудниками кафедры химии твердого тела ННГУ. Полученные образцы были проанализированы на фазовую индивидуальность. По данным фазового рентгеновского анализа, выполненного на рентгеновском дифрактометре Дрон 2.0, содержание основной фазы ураносиликата щелочного элемента во всех случаях было не ниже 99.5%.

Химическую чистоту ураносиликатов щелочных элементов контролировали по содержанию примесей в используемых для синтеза реагентах. С учетом того, что в синтезах использовали реактивы квалификации не ниже «ХЧ», и что загрязнение синтезируемых соединений химическими примесями из оборудования и используемой посуды исключали применением тефлоновой посуды квалификации «ОСЧ», содержание химических примесей в ураносиликатах щелочных элементов не превышало 0.3-0.5%.

Для получения безводных образцов ураносиликатов щелочных элементов состава  $M^I[HSiUO_6]$  проводили прокаливание соответствующих кристаллогидратов до постоянной массы.

Определение энтальпий химических реакций проводили с помощью модернизированного калориметра конструкции С.М.Скуратова. Поскольку в качестве одного из реагентов во всех реакциях использовался водный раствор фтороводородной кислоты, калориметрическая ампула была изготовлена из тефлона в виде тонкостенного цилиндра, объемом около 40 мл. Внутри ампулы ввинчивалась на резьбе ампула меньшего



диаметра, дно которой выбивалось в процессе опыта при помощи бойка. Изменение температуры калориметра во время опыта (от 0.1 до 0.3 К) регистрировали по изменению температуры воды в адиабатической оболочке с помощью термометра Бекмана с точностью 0.002 К. В каждом опыте находили энергетический эквивалент калориметра, для чего использовали стандартную схему измерения работы электрического тока. Для эталонирования установки определяли стандартные энтальпии растворения при  $T=298.15$  К хлорида калия в бидистиллированной воде (2.78 моль KCl на 1000 г  $H_2O$ ). Суммарная относительная погрешность, зависящая от величины энтальпии процесса, продолжительности опыта и чистоты использованных соединений, не превышала 1.5 – 3.0%.

Для определения теплоемкостей ( $C_p$ ) ураносиликатов щелочных элементов в интервале температур 5-300 К использовали теплофизическую автоматизированную установку (ТАУ), работа которой управляется компьютерно-измерительной системой, включающей ЭВМ, аналого-цифровой и цифро-аналоговый преобразователи. Температура ампулы с веществом, изготовленной из нержавеющей стали объемом  $1.5 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>, измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Энергетический эквивалент калориметрической системы определяли путем измерения теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 10 кПа. Надежность работы ТАУ проверяли измерением теплоемкостей эталонных бензойной кислоты и синтетического сапфира. Погрешность измерений  $C_p$  составляла 2% при  $T < 15$ К, 0.5% при  $T = 15-40$ К и 0.2% при  $T = 40-300$ К.

### **Глава III. Термодинамика ураносиликатов щелочных металлов и их кристаллогидратов (результаты и обсуждение)**

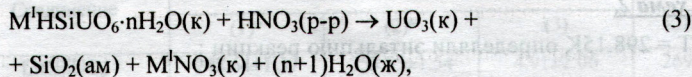
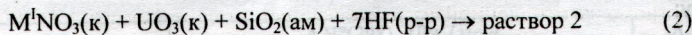
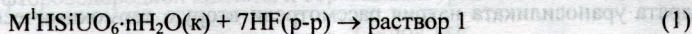
Третья глава включает экспериментальные результаты, схемы расчета стандартных термодинамических функций образования ураносили-



катов щелочных элементов, термодинамические характеристики различных процессов с их участием. Здесь же приведен анализ и обсуждение полученных данных. Выполнен сравнительный анализ термодинамических функций образования щелочных элементов. На базе полученных термодинамических данных проведен расчет состояния равновесия в реакциях растворения ураносиликатов в водных растворах кислот, рассчитаны термодинамические функции реакций дегидратации кристаллогидратов  $M^I[HSiUO_6] \cdot nH_2O$ , термодинамические функции реакций их синтеза по методу ионного обмена, а также выполнен термодинамический анализ равновесия «осадок  $\rightleftharpoons$  раствор» с участием ураносиликатов щелочных элементов для различных форм кремния в водном растворе.

**III.1. Термохимия ураносиликатов щелочных металлов и их кристаллогидратов.** Для расчета стандартных энтальпий образования была выбрана следующая термохимическая схема:

Схема 1



где  $M^I$  – Li, Na, K, Rb, Cs;  $n = 0, 1, 1.5$ .

В адиабатическом калориметре при 298.15 К определяли энтальпии реакций (1), (2). Поскольку атомные соотношения элементов в левых частях обоих уравнений одинаковы, полагали, что составы соответствующих образующихся растворов идентичны для сравниваемых реакций. Тогда вычитание уравнения (2) из уравнения (1) приводит к схеме процесса (3), стандартная энтальпия которого по закону Гесса равна  $\Delta_r H_3^\circ(298) = \Delta_r H_1^\circ(298) - \Delta_r H_2^\circ(298)$ .



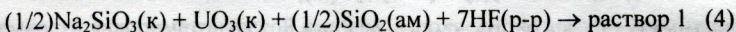
По этой величине и известным стандартным энтальпиям образования кристаллических  $UO_3$ ,  $M^I NO_3$ , аморфного мелкодисперсного  $SiO_2$ , жидкой воды и бесконечно разбавленного водного раствора  $HNO_3$  рассчитывали стандартные энтальпии образования кристаллических ураносиликатов щелочных элементов и их кристаллогидратов при  $T = 298.15K$ :

$$\Delta_f H^\circ(298, M^I HSiUO_6 \cdot nH_2O, \kappa) = \Delta_f H^\circ(298, UO_3, \kappa, \gamma) + \Delta_f H^\circ(298, SiO_2, \text{ам}) + \Delta_f H^\circ(298, M^I NO_3, \kappa) + (n+1)\Delta_f H^\circ(298, H_2O, \text{ж}) - \Delta_f H^\circ(298, HNO_3, \text{p-p}) - \Delta_f H_3^\circ(298), \text{ где } n = 0 (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs); n = 1 (M^I = Na, K, Rb, Cs); n = 1.5 (M^I = Li).$$

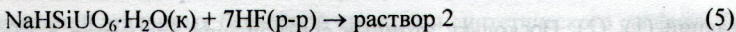
В качестве замечания отметим, что при расчете стандартных энтальпий образования ураносиликатов использовали значение стандартной энтальпии образования бесконечно разбавленного водного раствора  $HNO_3$ , что не соответствует схеме реакции (2). Для того, что бы показать, что такое допущение не вносит существенной погрешности в величины стандартных энтальпий образования изученных соединений. На примере моногидрата ураносиликата натрия рассмотрели вторую термохимическую схему:

Схема 2.

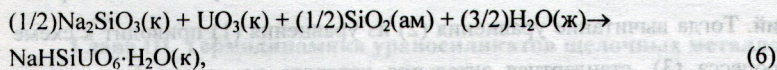
При  $T = 298.15K$  определяли энтальпию реакции :



При тех же условиях определяли энтальпию реакции (5):



Вычитание уравнения (5) из уравнения (4) приводит к схеме процесса (6):



стандартная энтальпия которого по закону Гесса равна

$$\Delta_f H_6^\circ(298) = \Delta_f H_4^\circ(298) - \Delta_f H_5^\circ(298). \text{ По этой величине и известным стан-}$$



дартным энтальпиям образования кристаллических  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{UO}_3$ , аморфного мелкодисперсного  $\text{SiO}_2$  и жидкой воды рассчитывали стандартную энтальпию образования кристаллического ураносиликата натрия при  $T = 298.15\text{K}$ :

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \kappa) = \Delta_f H^\circ(298) + 1/2\Delta_f H^\circ(298, \text{Na}_2\text{SiO}_3, \kappa) + \Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_3, \kappa, \gamma) + 1/2\Delta_f H^\circ(298, \text{SiO}_2, \text{ам}) - 3/2\Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж})$$

Значения стандартных энтальпий образования ураносиликата натрия, рассчитанные по двум различным схемам, совпали в пределах погрешностей найденных величин ( $-2921.0$  кДж/моль, схема 1 и  $-2923.0$  кДж/моль, схема 2). Поэтому в табл.1 для данного соединения приведен средний арифметический результат.

Таблица 1

Стандартные энтальпии растворения в водном растворе фтороводородной кислоты и образования ураносиликатов щелочных металлов.  $T = 298.15\text{K}$

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж / моль			$-\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж / моль
	(1)*	(2)*	(3)	
$\text{LiHSiUO}_6$	$248.64 \pm 1.37$	$253.55 \pm 1.54$	$4.91 \pm 2.06$	$2692.0 \pm 4.0$
$\text{NaHSiUO}_6$	$294.67 \pm 1.38$	$237.55 \pm 1.99$	$58.12 \pm 2.42$	$2614.0 \pm 4.5$
$\text{KHSiUO}_6$	$270.84 \pm 2.14$	$223.90 \pm 1.96$	$46.94 \pm 2.90$	$2652.0 \pm 4.5$
$\text{RbHSiUO}_6$	$255.55 \pm 1.54$	$223.9 \pm 2.14$	$31.65 \pm 2.60$	$2667.5 \pm 4.5$
$\text{CsHSiUO}_6$	$243.63 \pm 2.57$	$220.13 \pm 1.75$	$23.50 \pm 3.10$	$2686.0 \pm 4.5$
$\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	$207.91 \pm 1.26$	$253.55 \pm 1.54$	$45.64 \pm 2.82$	$3161.0 \pm 4.0$
$\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$273.50 \pm 1.30$	$237.55 \pm 1.99$	$36.95 \pm 2.38$	$2922.0 \pm 4.5$
$\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$249.95 \pm 1.94$	$223.90 \pm 1.96$	$26.05 \pm 2.76$	$2958.0 \pm 4.5$
$\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$241.23 \pm 2.65$	$223.9 \pm 2.14$	$17.33 \pm 3.41$	$2967.0 \pm 5.0$
$\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$235.47 \pm 1.89$	$220.13 \pm 1.75$	$15.34 \pm 2.58$	$2980.0 \pm 4.0$

Примечание. \* Приведены средние результаты из пяти параллельных измерений.



**III.2. Теплоемкость и термодинамические функции ураносиликатов щелочных металлов.** Теплоемкости ураносиликатов во всем изученном интервале температур (рис.1-5) монотонно возрастают, не проявляя видимых аномалий. Исключение составляет кривая теплоемкости кристаллогидрата ураносиликата лития (рис.1). В интервале температур (220-250 К) на этой кривой наблюдается эндотермический пик, появление которого, вероятно, связано со структурными изменениями, происходящими в кристалле. Энтальпию и энтропию перехода рассчитывали графическим интегрированием зависимостей  $C_p = f(T)$  и  $C_p = f(\ln T)$  соответствующих сглаженных и экспериментальных кривых в области перехода ( $\Delta_{tr}H^\circ = 2.703$  кДж/моль,  $\Delta_{tr}S^\circ = 11.21$  Дж/моль·К). Температуру перехода определяли из отношения  $T_{tr} = \Delta_{tr}H^\circ / \Delta_{tr}S^\circ = 241.2 \pm 1.0$ К.

Экстраполяцию кривых теплоемкостей ниже интервала измерений проводили по уравнениям вида  $C_p = a \cdot T^b$ , коэффициенты и показатели степеней в которых были найдены методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям теплоемкостей в области температур 5-13К.

Полученные уравнения описывают экспериментальные значения  $C_p$  ураносиликатов в указанной области с погрешностью менее 0.5%. Полагали, что при  $T < 5$ К эти уравнения описывают теплоемкость веществ с той же точностью.

Численным интегрированием зависимостей  $C_p = f(T)$  и  $C_p = f(\ln T)$  вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии ураносиликатов щелочных металлов и их кристаллогидратов. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса-Гельмгольца. В табл.2 в качестве иллюстрации такие данные приведены для  $T = 298.15$ К.

По абсолютным энтропиям кристаллических ураносиликатов и соответствующих простых веществ вычисляли стандартные энтропии образования изученных соединений.



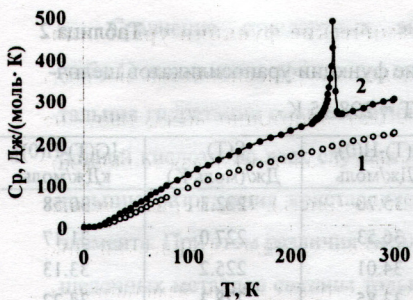


Рис.1 Температурная зависимость мольной теплоемкости  $\text{LiHSiUO}_6$  (1),  $\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (2)

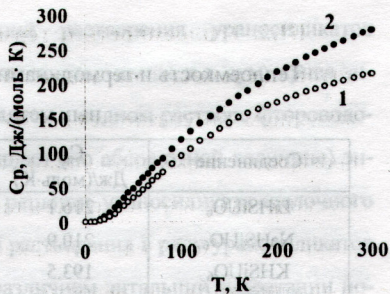


Рис.2 Температурная зависимость мольной теплоемкости  $\text{NaHSiUO}_6$  (1),  $\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2)

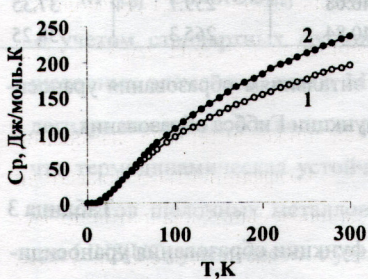


Рис.3 Температурная зависимость мольной теплоемкости  $\text{KHSiUO}_6$  (1),  $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2)

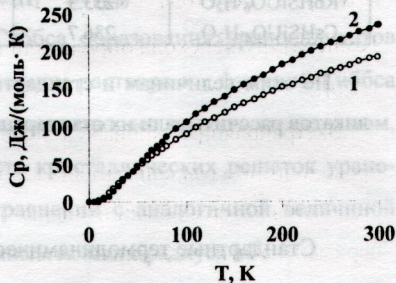


Рис.4 Температурная зависимость мольной теплоемкости  $\text{RbHSiUO}_6$  (1),  $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2)

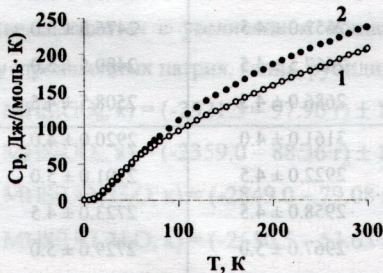


Рис. 5 Температурная зависимость мольной теплоемкости  $\text{CsHSiUO}_6$  (1),  $\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2)



Таблица 2

Теплоемкость и термодинамические функции ураносиликатов щелочных металлов.  $T = 298.15 \text{ K}$

Соединение	$C_p$ , Дж/(моль·К)	$H(T)-H(0)$ , кДж/моль	$S(T)$ , Дж/(моль·К)	$-[G(T)-H(0)]$ , кДж/моль
$\text{LiHSiUO}_6$	216.1	35.70	222.3	30.58
$\text{NaHSiUO}_6$	210.9	36.53	227.0	31.17
$\text{KHSiUO}_6$	193.5	34.01	225.2	33.13
$\text{RbHSiUO}_6$	192.2	33.85	228.3	34.22
$\text{CsHSiUO}_6$	207.0	35.40	239.0	35.85
$\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	295.8	51.46	320.5	44.09
$\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	274.4	46.17	291.7	40.82
$\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	233.2	40.08	258.7	37.06
$\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	233.3	40.08	259.7	37.35
$\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	236.7	40.84	265.3	38.25

По этим величинам и стандартным энтальпиям образования ураносиликатов рассчитывали их стандартные функции Гиббса образования.

Таблица 3

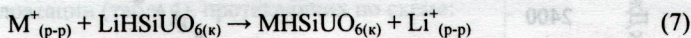
Стандартные термодинамические функции образования ураносиликатов щелочных металлов и их кристаллогидратов

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ(298)$ , Дж/моль·К
$\text{LiHSiUO}_6$	$2692.0 \pm 4.0$	$2526.0 \pm 5.0$	$556.3 \pm 1.0$
$\text{NaHSiUO}_6$	$2614.0 \pm 4.5$	$2443.0 \pm 5.0$	$573.7 \pm 1.0$
$\text{KHSiUO}_6$	$2652.0 \pm 4.5$	$2476.5 \pm 5.0$	$588.9 \pm 1.0$
$\text{RbHSiUO}_6$	$2667.5 \pm 4.5$	$2489.5 \pm 5.0$	$597.8 \pm 1.0$
$\text{CsHSiUO}_6$	$2686.0 \pm 4.5$	$2508.5 \pm 4.5$	$595.6 \pm 1.0$
$\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	$3161.0 \pm 4.0$	$2920.0 \pm 4.0$	$807.6 \pm 0.7$
$\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2922.0 \pm 4.5$	$2701.0 \pm 5.0$	$742.1 \pm 1.0$
$\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2958.0 \pm 4.5$	$2723.0 \pm 4.5$	$788.4 \pm 0.6$
$\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2967.0 \pm 5.0$	$2729.0 \pm 5.0$	$799.5 \pm 0.6$
$\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2980.0 \pm 4.0$	$2741.0 \pm 4.5$	$802.4 \pm 0.6$



Сравнение стандартных энтальпий растворения ураносиликатов (табл.1) показывает, что все эти процессы экзотермичны, т.е. суммарная энтальпия гидратации соответствующих ионов в водном растворе фтороводородной кислоты во всех случаях превышает (по абсолютной величине) энтальпию разрушения кристаллической решетки ураносиликата щелочного элемента. При этом различия энтальпий растворения в ряду ураносиликатов щелочных металлов связаны только с различием энтальпий гидратации ионов  $M^+$  в водном растворе и различием энтальпий кристаллических решеток  $MHSiUO_6$ .

Расчет стандартных функций Гиббса реакций:



с учетом стандартных функций Гиббса образования ураносиликатов щелочных элементов, ионов  $M^+$  в водном растворе и , функций Гиббса дегидратации ионов в водном растворе, позволяет сделать вывод о том, что термодинамическая устойчивость кристаллических решеток ураносиликатов щелочных металлов в сравнении с аналогичной величиной для  $LiHSiUO_6$  уменьшается с увеличением ионного радиуса  $M^+$ :

$$\Delta (\Delta_{\text{реш}} G^\circ(298)) = (135.6 \cdot \Delta r + 116) \pm 6 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартные энтальпии и функции Гиббса образования ураносиликатов щелочных металлов и их кристаллогидратов (табл. 3) уменьшаются по абсолютной величине от производного лития к производному натрия, а затем линейно увеличиваются с увеличением ионного радиуса щелочного элемента в ряду производных натрия, калия, рубидия и цезия:

$$\Delta_f H^\circ(298, MHSiUO_6, k) = (-2521.5 - 97.96 \cdot r) \pm 1.0 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta_f G^\circ(298, MHSiUO_6, k) = (-2359.0 - 88.36 \cdot r) \pm 1.0 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta_f H^\circ(298, MHSiUO_6 \cdot H_2O, k) = (-2849.0 - 79.08 \cdot r) \pm 4.0 \text{ кДж/моль;}$$

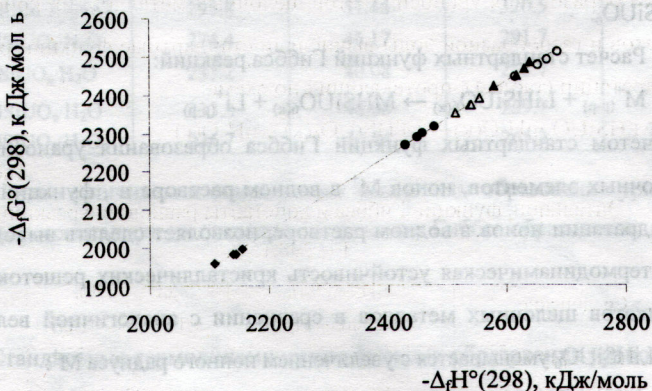
$$\Delta_f G^\circ(298, MHSiUO_6 \cdot H_2O, k) = (-2650.5 - 53.63 \cdot r) \pm 1.0 \text{ кДж/моль.}$$



Ранее аналогичные соотношения были получены для стандартных энтальпий и функций Гиббса образования уранофосфатов, ураноарсенатов<sup>1</sup>, уранованадатов<sup>2</sup> и ураниобатов<sup>3</sup> щелочных элементов.

Нами установлено, что для всех перечисленных соединений урана стандартные функции Гиббса образования в пределах погрешностей определения линейно зависят от энтальпий образования тех же соединений (рис.6):

$$\Delta_f G^\circ(298) = (0.97 \cdot \Delta_f H^\circ(298) - 90.0) \pm 8.0 \text{ кДж/моль. } (R^2 = 0,9993)$$



○ - Ураносиликаты, ● - Уранованадаты, ◆ - Ураноарсенаты  
 △ - Ураниобаты, ▲ - Уранофосфаты

Рис. 6. Взаимосвязь стандартных энтальпий и функций Гиббса образования минералоподобных соединений урана и щелочных элементов.

<sup>1</sup> Мочалов Л.А. Термодинамика урансодержащих соединений ряда  $MP(As)UO_6$  ( $M = H, Li, Na, K, Rb, Cs$ ) и их кристаллогидратов. Дисс... Н.Новгород. 1998. 112с.

<sup>2</sup> Алимжанов М.И. Синтез, строение и термодинамика уранованадатов щелочных и щелочноземельных металлов. Дисс... Н.Новгород. 1999. 115с.

<sup>3</sup> Тростин В.Л. Термодинамические свойства ураниобатов щелочных металлов. Дисс... Н.Новгород. 2001. 112с.



Такие корреляции термодинамических функций образования позволяют говорить о структурном подобии данных соединений. Ураносиликаты щелочных металлов, также как и уранофосфаты, ураноарсенаты, уранованадаты и уранониобаты являются слоистыми соединениями, в которых связь между слоями осуществляют катионы  $M^+$  ( $M^+ = Li, Na, K, Rb, Cs$ ).

**III.3. Термодинамика реакций дегидратации соединений ряда  $M^+HSiUO_6 \cdot nH_2O$ .** По величинам стандартных энтальпий и функций Гиббса образования ураносиликатов щелочных металлов, их кристаллогидратов и газообразной воды вычисляли стандартные функции реакций дегидратации (табл. 4), протекающих по схеме:

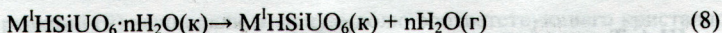


Таблица 4

Энтальпии, функции Гиббса и константы равновесия реакций (8).

$T = 298.15 \text{ K}$

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{29}(298)$ , кДж/(моль $\cdot H_2O$ )	$\Delta_f G^\circ_{29}(298)$ , кДж/(моль $\cdot H_2O$ )	$K_a(298)^*$
$LiHSiUO_6 \cdot 1.5H_2O$	71.0	34.0	$1.0 \cdot 10^{-6}$
$NaHSiUO_6 \cdot H_2O$	66.0	29.5	$6.5 \cdot 10^{-6}$
$KHSiUO_6 \cdot H_2O$	64.0	18.0	$7.0 \cdot 10^{-1}$
$RbHSiUO_6 \cdot H_2O$	57.5	11.0	$1.0 \cdot 10^{-2}$
$CsHSiUO_6 \cdot H_2O$	52.0	4.0	$2.0 \cdot 10^{-1}$

$$*K_a(298) = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT).$$

По полученным данным в предположении  $\Delta[\nu C_p(298)] = \text{const}$  установили температурную зависимость стандартной функции Гиббса реакции (8). По найденным соотношениям рассчитали температуры термодинамической устойчивости кристаллогидратов ураносиликатов щелочных элементов:  $T_{np} = 602\text{K}; 557\text{K}; 416\text{K}; 369\text{K}$  и  $323\text{K}$  для производных лития, натрия, калия, рубидия и цезия соответственно.

Уменьшение энтальпий реакций дегидратации и температур термодинамической устойчивости кристаллогидратов, и как следствие, увели-

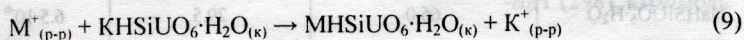


чение констант равновесия реакций (8) с увеличением ионного радиуса щелочного элемента, т.е. с уменьшением плотности заряда межслоевого катиона, убедительно доказывают имеющееся в литературе мнение о том, что основной вклад в энергию связи кристаллизационной воды в структуре  $MHSiUO_6 \cdot H_2O$  вносит ион-дипольное взаимодействие типа  $M^+ \cdots (OH_2)^+$ . Об этом же косвенно свидетельствует и тот факт, что энтальпии и функции Гиббса реакций (8) линейно уменьшаются с уменьшением энтальпии и функции Гиббса дегидратации ионов  $M^+$  в водном растворе:

$$\Delta_r H^\circ(298) = [36.5 + 0.067 \cdot \Delta_{dh} H^\circ(298, M^+, p-p),] \pm 3.0 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_r G^\circ(298) = [-19.5 + 0.123 \cdot \Delta_{dh} G^\circ(298, M^+, p-p),] \pm 3.0 \text{ кДж/моль.}$$

**III.4. Термодинамика реакций синтеза кристаллогидратов ураносиликатов щелочных металлов методом ионного обмена.** В данном разделе рассмотрены термодинамические функции реакций синтеза кристаллогидратов ураносиликатов щелочных металлов методом ионного обмена, где в качестве ионообменной матрицы выступает кристаллический  $KHSiUO_6 \cdot H_2O$ :



По термодинамическим свойствам ураносиликатов щелочных металлов (табл.3) и ионов в водном растворе вычисляли стандартные энтальпии, энтропии, функции Гиббса и константы равновесия реакций (9) (табл.5).

Для ураносиликатов натрия, рубидия и цезия энтальпия и функция Гиббса реакций (9) линейно уменьшаются с увеличением радиуса иона щелочного металла:

$$\Delta_r H^\circ(298) = (-76.5 \cdot r + 56.5) \pm 3.0 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_r G^\circ(298) = (-15.0 \cdot r + 13.8) \pm 0.5 \text{ кДж/моль,}$$

<sup>1</sup> Кортиков В.Е. Синтез, строение и свойства ураносиликатов и ураногерманатов щелочных и щелочноземельных металлов. Дисс...Н.Новгород. 2002. 146с.



Таблица 5

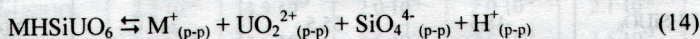
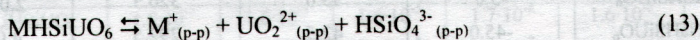
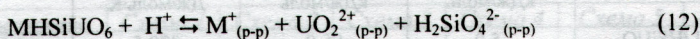
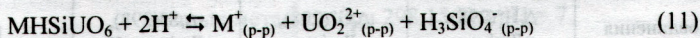
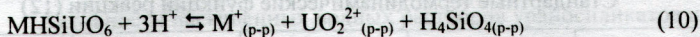
Стандартные термодинамические функции и константы равновесия реакций (9) при 298.15 К

Образующееся соединение	$\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж/моль	$\Delta_f S^\circ(298)$ , кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298)$ , Дж/моль·К	$K_a(298)$
NaHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	24.0 ± 6.5	75.5	1.5 ± 6.5	0.5
RbHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	-10.0 ± 6.5	-17.0	-5.0 ± 6.5	7.5
CsHSiUO <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	-16.0 ± 6.5	-23.5	-9.0 ± 6.5	38.0

Энтропии реакций (9) с участием ураносиликатов рубидия и цезия отрицательны и увеличиваются по абсолютной величине с увеличением ионного радиуса щелочного металла. По величинам констант равновесия реакций (9) вычисляли мольную долю соответствующего кристаллогидрата M<sup>1</sup>HSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (0.33 для NaHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O), 0.88 (RbHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) и 0.97 (CsHSiUO<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O).

Таким образом, реакции (9) с точки зрения термодинамики являются весьма перспективным способом низкотемпературного синтеза соответствующих ураносиликатов и, в особенности, производных рубидия и цезия.

**III.5. Термодинамика ионных равновесий с участием ураносиликатов щелочных металлов.** С целью установления влияния состава анализируемых соединений на устойчивость структуры M<sup>1</sup>HSiUO<sub>6</sub> и их растворимость в водных растворах рассмотрены следующие равновесия:



По величинам стандартных термодинамических функций образования ураносиликатов щелочных металлов (табл.3), ионов щелочных ме-



таллов, иона  $\text{UO}_2^{2+}$  и различных форм кремния в водном растворе вычисляли термодинамические характеристики, приведенных выше процессов при  $T = 298.15 \text{ K}$  (табл.6 – 11).

Таблица 6  
Стандартные термодинамические функции реакции (10)

Соединения	$-\Delta_r H^\circ(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_r G^\circ(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_r S^\circ(298)$ , Дж/моль·К	$K_A$
$\text{LiHSiUO}_6$	66.0	28.0	128.0	$7.5 \cdot 10^4$
$\text{NaHSiUO}_6$	106.0	80.5	85.0	$1.5 \cdot 10^{14}$
$\text{KHSiUO}_6$	79.5	67.5	40.5	$6.5 \cdot 10^{11}$
$\text{RbHSiUO}_6$	63.0	55.5	25.0	$5.5 \cdot 10^9$
$\text{CsHSiUO}_6$	51.5	44.5	23.0	$6.5 \cdot 10^7$

Таблица 7  
Стандартные термодинамические функции реакции (11)

Соединения	$-\Delta_r H^\circ(298)$ , кДж/моль	$\Delta_r G^\circ(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_r S^\circ(298)$ , Дж/моль·К	$K_A$
$\text{LiHSiUO}_6$	29.0	28.0	2.75	$1.0 \cdot 10^{-5}$
$\text{NaHSiUO}_6$	69.0	-24.5	149.0	$2.0 \cdot 10^5$
$\text{KHSiUO}_6$	42.5	-11.5	104.0	$1.0 \cdot 10^{-2}$
$\text{RbHSiUO}_6$	26.0	0.5	89.0	0.80
$\text{CsHSiUO}_6$	14.5	-11.5	87.0	$1.0 \cdot 10^{-2}$

Таблица 8  
Стандартные термодинамические функции реакции (12)

Соединения	$\Delta_r H^\circ(298)$ , кДж/моль	$\Delta_r G^\circ(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_r S^\circ(298)$ , Дж/моль·К	$K_A$
$\text{LiHSiUO}_6$	-5.0	95.0	320.5	$2.0 \cdot 10^{-17}$
$\text{NaHSiUO}_6$	-45.0	42.5	292.5	$4.0 \cdot 10^{-8}$
$\text{KHSiUO}_6$	-18.5	55.5	248.0	$2.0 \cdot 10^{-10}$
$\text{RbHSiUO}_6$	-2.0	67.5	233.0	$1.5 \cdot 10^{-12}$
$\text{CsHSiUO}_6$	9.5	78.3	260.0	$2.0 \cdot 10^{-14}$



Таблица 9

## Стандартные термодинамические функции реакции (13)

Соединения	$\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж/моль	$\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ(298)$ , Дж/моль·К	$K_A$
LiHSiO <sub>6</sub>	18.5	170.5	510.5	$1.0 \cdot 10^{-30}$
NaHSiO <sub>6</sub>	-21.0	118.0	465.5	$2.5 \cdot 10^{-21}$
KHSiO <sub>6</sub>	5.0	131.0	422.5	$1.0 \cdot 10^{-23}$
RbHSiO <sub>6</sub>	21.5	143.0	407.5	$9.0 \cdot 10^{-26}$
CsHSiO <sub>6</sub>	33.0	154.0	405.5	$1.0 \cdot 10^{-27}$

Таблица 10

## Стандартные термодинамические функции реакции (14)

Соединения	$\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ(298)$ , Дж/моль·К	$K_A$
LiHSiO <sub>6</sub>	42.5	255.0	712.5	$2.0 \cdot 10^{-45}$
NaHSiO <sub>6</sub>	2.5	202.0	669.0	$4.0 \cdot 10^{-36}$
KHSiO <sub>6</sub>	29.0	215.0	624.0	$2.0 \cdot 10^{-38}$
RbHSiO <sub>6</sub>	45.5	227.0	609.0	$1.5 \cdot 10^{-40}$
CsHSiO <sub>6</sub>	57.0	237.5	605.5	$2.5 \cdot 10^{-42}$

По полученным результатам были вычислены активности компонентов в насыщенном растворе, которые существенно увеличиваются при переходе от производного лития к производному натрия, а затем уменьшаются в ряду ураносиликатов калия, рубидия и цезия (табл.11).

Таблица 11

## Активности насыщенных водных растворов ураносиликатов щелочных металлов при 298.15 К и pH = 7

Соединение	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Схема 4	Схема 5	среднее
LiHSiO <sub>6</sub>	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
NaHSiO <sub>6</sub>	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$
KHSiO <sub>6</sub>	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$
RbHSiO <sub>6</sub>	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$
CsHSiO <sub>6</sub>	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$



С учетом изменения энтальпий решеток в ряду производных натрия, калия, рубидия и цезия энергетические затраты при разрушении кристаллических решеток соответствующих соединений уменьшаются в сравнении с ураносиликатом натрия. Однако уменьшение (по абсолютной величине) энтальпии гидратации ионов  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$  в сравнении с ионом  $Na^+$  приводит, в конечном итоге, к уменьшению растворимости ураносиликатов с увеличением размера межслоевого катиона щелочного элемента. В случае же ураносиликата лития несмотря на большую энтальпию гидратации иона  $Li^+$  в водном растворе, существенно большая величина энтальпии разрушения кристаллической решетки  $LiHSiUO_6$  в сравнении с аналогичной величиной для  $NaHSiUO_6$  приводит к меньшей растворимости  $LiHSiUO_6$  в сравнении с  $NaHSiUO_6$ .

## ВЫВОДЫ

1. Методом реакционной калориметрии впервые изучена термохимия и определены стандартные энтальпии образования десяти неизвестных ранее минералоподобных соединений урана общей формулы  $M^IHSiUO_6$ , ( $M^I - Li, Na, K, Rb, Cs$ ) и их кристаллогидратов.
2. Впервые изучена низкотемпературная изобарная теплоемкость всех указанных соединений в интервале 6 – 300 К. По полученным данным рассчитаны стандартные функции: абсолютные энтропии, энтальпии и функции Гиббса нагревания в области 0 – 300 К всех ураносиликатов щелочных элементов и их кристаллогидратов.
3. Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования ураносиликатов всех щелочных элементов в конденсированном состоянии при 298.15 К.
4. Установлено, что энтальпии и функции Гиббса образования ураносиликатов щелочных элементов линейно возрастают с увеличением ионного радиуса межслоевого катиона. Показано, что для всех изученных соеди-



нений также, как и для уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, уранониобатов щелочных элементов, их стандартные функции Гиббса образования в пределах погрешностей определения линейно зависят от величин стандартных энтальпий образования этих же соединений. Такие корреляции термодинамических функций образования позволяют говорить о структурном подобии представительного класса минералоподобных соединений урана.

5. Вычислены стандартные термодинамические функции (энтальпии, энтропии, функции Гиббса, константы равновесия) реакций дегидратации кристаллогидратов  $\text{LiHSiUO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Показано, что для указанных соединений эти величины линейно уменьшаются с увеличением ионного радиуса щелочного элемента. Уменьшение энтальпий реакций дегидратации и температур термодинамической устойчивости кристаллогидратов, и как следствие, увеличение констант равновесия реакций дегидратации, подтверждает имеющееся в литературе мнение о том, что основной вклад в энергию связи кристаллизационной воды в структуре  $\text{M}^+\text{HSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вносит ион-дипольное взаимодействие типа  $\text{M}^+ \cdots (\text{OH}_2)$ .
6. На примере производных натрия, рубидия и цезия изучена термодинамика реакций ионного обмена с участием  $\text{KHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Анализ полученных данных показал, что с точки зрения термодинамики данные реакции являются весьма перспективным способом низкотемпературного синтеза  $\text{RbHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
7. Выполнен термодинамический анализ равновесия «осадок  $\rightleftharpoons$  раствор» с участием ураносиликатов щелочных элементов для различных форм кремния в водном растворе. Определены активности ураносиликатов щелочных элементов в водном растворе. Показано, что активности  $\text{MHSiUO}_6$  в насыщенном водном растворе существенно



увеличиваются при переходе от производного лития к производному натрия, а затем уменьшаются в ряду ураносиликатов калия, рубидия и цезия. Дано объяснение наблюдаемой закономерности на основе различий в энтальпиях кристаллических решеток и энтальпиях гидратации ионов в растворе.

Увеличение энтальпии кристаллической решетки при переходе от лития к натрию и калию объясняется увеличением радиуса иона и уменьшением энергии гидратации. Уменьшение энтальпии кристаллической решетки при переходе от калия к рубидию и цезию объясняется уменьшением энергии гидратации иона и увеличением радиуса иона. Таким образом, энтальпия кристаллической решетки и энтальпия гидратации иона являются основными факторами, определяющими энтальпию кристаллической решетки и энтальпию гидратации иона.

Впервые изучена температурная зависимость теплоемкости водородных соединений в интервале 5 - 300 К. По полученным данным рассчитано изменение энтропии кристаллической решетки и энтропии гидратации иона в интервале 5 - 300 К. Показано, что энтальпия кристаллической решетки и энтальпия гидратации иона являются основными факторами, определяющими энтальпию кристаллической решетки и энтальпию гидратации иона.

1. Расчетными методами изучены температурные зависимости энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации иона для производных лития, натрия, калия, рубидия и цезия. Показано, что энтальпия кристаллической решетки и энтальпия гидратации иона являются основными факторами, определяющими энтальпию кристаллической решетки и энтальпию гидратации иона.

2. Установлено, что энтальпия кристаллической решетки и энтальпия гидратации иона являются основными факторами, определяющими энтальпию кристаллической решетки и энтальпию гидратации иона. Показано, что энтальпия кристаллической решетки и энтальпия гидратации иона являются основными факторами, определяющими энтальпию кристаллической решетки и энтальпию гидратации иона.



## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Карякин Н.В., Черноруков Г.Н., Бондарева А.С. Термодинамические свойства ураносиликата натрия.//Ж. физической химии. 2002. Т.76. № 10. С. 1739-1743.
2. Карякин Н.В., Черноруков Г.Н., Бондарева А.С. Термодинамические свойства ураносиликата калия.//Ж. физической химии. 2002. Т.76. № 12. С. 2328-2331.
3. Карякин Н.В., Черноруков Г.Н., Бондарева А.С. Термодинамические свойства ураносиликата цезия.//Ж. физической химии. 2003. Т.77. № 5. С. 955-958.
4. Карякин Н.В., Черноруков Г.Н., Бондарева А.С. Термодинамические свойства ураносиликата рубидия.//Ж. физической химии. 2003. Т.77. № 11. (рег. № 277).
5. Бондарева А.С. Термохимия ураносиликатов состава  $M^IHSiUO_6 \cdot nH_2O$  ( $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$ ).// Тез. докл. Седьмая нижегородская сессия молодых ученых. Н.Новгород, 21-27 апреля 2002г., С. 147-148.
6. Бондарева А.С. Термодинамические свойства ураносиликатов натрия и калия.// Тез. докл. Пятая конференция молодых ученых-химиков г.Н.Новгорода. Н.Новгород, 14-15 мая 2002г., С. 12-13.

*Мирасружифи*

Подписано в печать 23.05.2002 г.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1. Заг. 25\* 300-100

Тираж 100 экз.

Издательство Нижегородского государственного университета

460014, Нижний Новгород, ул. Гайдара, 23