

Nikitin, A. A., Sergeeva, E. I., Khodakovskiy, I. L. & Naumov, G. B.
(1972): *Gidroliz uranila v gidrotermal'noy oblasti* [Hydrolysis of uranyl
in the hydrothermal region]. – *Geokhimiya*, 3:297–307, 2 Abb., 3 Tab.

Hydrolysis of Uranyl in the Hydrothermal Region УДК 550.89

ГИДРОЛИЗ УРАНИЛА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ

А. А. НИКИТИН, Э. И. СЕРГЕЕВА, И. Л. ХОДАКОВСКИЙ, Г. Б. НАУМОВ

*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
АН СССР, Москва*

В результате экспериментального изучения растворимости гидроокиси уранила в воде в интервале температур 25–200°С получены величины, существенно отличающиеся от имевшихся в литературе, что обусловлено длительностью достижения равновесия. Установлено, что при температурах выше 50°С растворение идет с образованием недиссоциированных молекул $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, а при комнатной температуре возможно присутствие более сложных полиядерных молекул. На основании полученных величин растворимости и критического анализа литературных данных уточнены термодинамические свойства ряда соединений шестивалентного урана и его ионов в водном растворе, константы гидролиза уранила и произведение активности $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{к})}$ для температур 25–350°С. Показано значение найденных величин для геохимии урана.

Достижения последних лет в области физической химии и геохимии урана наглядно показали огромное значение его шестивалентных соединений в процессах миграции в условиях земной коры. Обобщение полученных наблюдений и экспериментальных исследований обнаружило значительную подвижность шестивалентного урана не только в окислительной, но и в восстановительной обстановке, характерной для гидротермального рудообразования [1]. В настоящее время эта особенность урана, связанная с процессами комплексообразования ионов уранила, уже не вызывает сомнения и уверенно берется на вооружение при геолого-минералогических исследованиях [2–4].

Однако для дальнейшего уточнения общих теоретических выводов и решения целого ряда практических вопросов требуется знание констант гидролиза уранила в интервале температур, характерных для гидротермального процесса. Первая константа гидролиза была в последнее время детально изучена в интервале температур 25–150°С [5]. Имеющиеся в литературе данные по второй константе гидролиза противоречивы и требуют дополнительных исследований. В связи с этим было проведено экспериментальное изучение растворимости гидроокиси уранила в воде в интервале температур 25–200°С. Одновременно был проведен пересмотр термодинамических свойств соединений в системе $\text{UO}_3\text{—H}_2\text{O}$ с учетом новых, более точных данных, появившихся в литературе в последние годы.

РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРООКИСИ УРАНИЛА В ВОДЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 25–350°С

Растворимость гидроокиси уранила в воде при температурах 25 и 50°С изучалась в ячейках трех типов: с внутренним стеклянным фильтром-перегородкой (аналогичных описанным в [6]), со стеклянным фильтром внутри трубки для отбора проб и с вводами для электродов и, наконец, в ячейках без фильтров и без вводов для электрода. Ячейки термостатировались с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Перемешивание раствора осу-

шествовалось непрерывным током азота, очищенного от CO_2 . Перед отбором пробы растворы отстаивались от 4 час до двух недель. Отбор проб осуществлялся медленным выдавливанием раствора обратным током азота, причем первые порции раствора отбрасывались.

При 100, 150 и 200° С опыты проводились в стальных автоклавах с герметичными вкладышами из фторопласта. Нагрев осуществлялся в печи с массивным дюралевым блоком, обеспечивающим равномерное распределение тепла. Температура регулировалась потенциометрами ПСР-1-02 и ЭПВ-11А, работающими в комплекте с хромель-копелевыми и хромель-алюмелевыми термопарами. Потенциометры были предварительно проградуированы по точкам плавления стандартных веществ. Максимальные колебания температуры в процессе опытов — $\pm 2,5^\circ \text{C}$. По окончании выдержки автоклавы закачивались в струе холодной воды, пробы раствора отбирались шприцем и центрифугировались на ультрацентрифуге.

Во всех опытах растворителем служила бидистиллированная вода, охлажденная в токе очищенного от CO_2 азота. Исходной твердой фазой служили продажный реактив трехокси урана марки ч. д. а. и $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированный нами по методу, описанному в [7] из нитрата уранила, который в свою очередь готовился из трехокси [8].

Концентрация урана в растворе определялась колориметрически с реагентом арсеназо III [9], градуировка фотоэлектроколориметра проводилась по стандартным растворам, приготовленным из металлического урана. Величины pH растворов измерялись потенциометром ЛПМ-60-М со стеклянным электродом с точностью $\pm 0,04$ единицы pH при 25° и $\pm 0,3$ при 50° С. Измерения проводились непосредственно в ячейках при непрерывном токе азота.

Достижение состояния равновесия контролировалось сравнением результатов опытов с различной длительностью и подходом к равновесию как со стороны насыщения, так и со стороны пересыщения. Так, часть

Таблица 1

Растворимость гидроокси уранила в воде

Температура °С	Давление, атм	Продолжительность опыта, час	$m_{\text{U}} \cdot 10^{-4}$ в растворе (з-ат U/1000 г H_2O)		— lg m_{U}
			в каждом опыте	среднее	
25	1,0	1000—2200	$\left. \begin{array}{l} 2,9(7,01^*); 3,6(7,30); \\ 3,9(7,29); 2,7(7,98) \\ 3,6(7,51); 3,6(8,18) \\ 4,41(6,42) \\ 5,46(6,20) \end{array} \right\}$	$3,4 \pm 0,4; (7,0 \pm 8,2)$ $4,41(6,42)$ $5,46(6,20)$	$5,47 \pm 0,05$ $5,36$ $5,26$
50	1,0	120—550	$\left. \begin{array}{l} 1,1(7,11 \pm 0,25); 1,6(7,75 \pm 0,25) \\ 0,97; 0,59; 0,88(7,95 \pm 0,05) \\ 0,67(8,30 \pm 0,2); 0,42 \end{array} \right\}$	$0,89 \pm 0,3$	$6,05 \pm 0,25$
100	1,0	53—120	$2,5; 2,9; 3,4; 2,5; 2,7$	$2,9 \pm 0,3$	$5,54 \pm 0,05$
100	500	520	$2,9; 3,2$		
150	4-85	21—97	$\left. \begin{array}{l} 4,6; 6,3; 4,6; 4,4; 4,6 \\ 3,2; 5,0; 4,4 \end{array} \right\}$	$4,6 \pm 0,5$	$5,34 \pm 0,04$
200	15,86	18—68	$8,8; 6,7; 8,8; 13,9$	$9,2 \pm 2,0$	$5,04 \pm 0,08$
200	500	24	$14,7; 8,8; 8,4; 8,4$		

* В скобках указаны значения pH.

растворов в опытах при 25° С выдерживалась сначала от 20 до 30 суток при 50° С, а затем не менее 20 суток при 25° С, а другая часть была сразу помещена в термостат при 25° С и выдерживалась 2—3 месяца. Контрольные опыты выдерживались до 7 месяцев. Результаты выполненных измерений приведены в табл. 1.

* Для контроля несколько опытов было проведено в автоклавах при 500 атм.

Полученные значения величины растворимости гидроокиси уранила (табл. 1, рис. 1) при всех температурах значительно ниже приводившихся в литературе *. Особенно велико это расхождение при низких температурах. Так, величина, определенная К. Х. Гейером и Х. Лейдером [10], для 25° С ($3,95 \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O) отличается на порядок от величины, определенной в настоящей работе ($3,4 \cdot 10^{-6}$ моль/1000 г H_2O). В интервале 100—200° С различия хотя и несколько сокращаются, однако значения, полученные Л. Миллером [11], и более ранние определения одного из авторов [12] также существенно выше данных, полученных в настоящей работе. При дальнейшем повышении температуры величины, приведенные в [12], согласуются со значениями, найденными экстраполяцией наших данных (рис. 1).

Наблюдаемое расхождение объясняется вероятнее всего тем, что в опытах указанных авторов не было достигнуто равновесие реакций растворения гидроокиси уранила в воде. Продолжительность опытов К. Х. Гейера и Х. Лейдера составляла 10—15 суток. В литературе имеются указания на сложность и длительность установления равновесия в системе гидроокись уранила — вода при комнатной температуре в результате медленно идущего гидролиза полимерных аквогидросоединений уранила.

В опытах С. А. Брусиловского [14] по растворимости UO_3 в воде при 20° С и продолжительности один сутки была получена очень высокая концентрация урана $2,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л, значительно превышающая результаты более длительных выдержек. В наших опытах по выяснению зависимости содержания урана в растворе над твердой фазой $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$ от времени было обнаружено, что в начале опыта концентрация повышается ($\sim (4-3) \cdot 10^{-3}$ г/л через 7—10 суток), а потом постепенно падает ($0,8 \cdot 10^{-3}$ г/л через 30 суток). Видимо кинетикой реакций обусловлен и перелом кривой растворимости, полученной в экспериментах при 6 час выдержке в области температур 100—400° С [12].

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 1, показывает, что в интервале температур 25—50° С происходит резкое изменение механизма растворения гидроокиси уранила. По-видимому, процессы полимеризации, определяющие повышенную растворимость при 25° С, не оказывают существенного влияния при температурах выше 50° С. На аналогичное смещение точки начала полимеризации под влиянием температуры обращалось внимание в [15].

Как видно из табл. 1, изменению кислотности раствора при 25 и 50° С в интервале pH от 7 до 8, которое происходит в результате незначительного выщелачивания стекла ячеек, не соответствует никакое направленное изменение концентрации урана. Все полученные значения колеблются

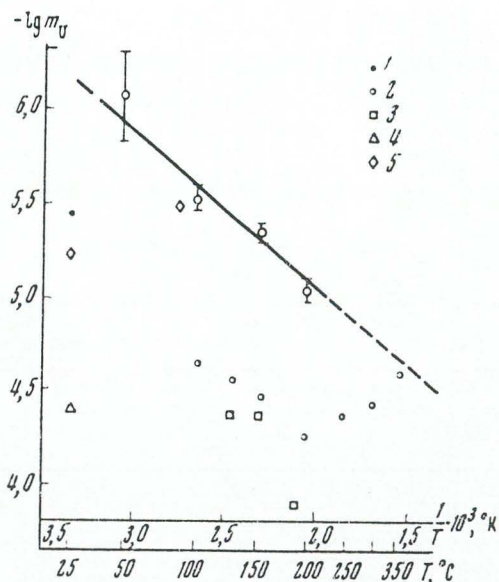
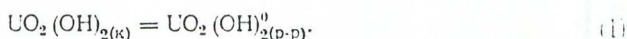


Рис. 1. Растворимость гидроокиси уранила в воде при температурах 25—350° С
1 — наши данные; 2 — [12]; 3 — [11]; 4 — [10]; 5 — [13]

* В кратком сообщении [13] приводятся данные, близкие к полученным в настоящей работе.

ся в пределах допустимых ошибок определения, показывая, что в данной области рН растворимость практически не зависит от кислотности раствора. Из этого следует, что в растворе должны преобладать незаряженные частицы: полиядерные молекулы гидроокиси уранила при 25° С и моноядерные гидроксокомплексы $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ при 50° С. Об этом же свидетельствуют ориентировочные значения второй константы гидролиза уранила, полученные Н. М. Николаевой и др. [5] в интервале температур 100—150° С потенциометрическим методом.

Таким образом, величины растворимости гидроокиси уранила в воде, полученные нами в интервале температур 50—200° С, характеризуют реакцию:



Так как коэффициент активности нейтрального гидроксокомплекса уранила в разбавленных растворах близок к единице, то константа равновесия этой реакции численно равна определяемой концентрации уранила в растворе. Как видно из рис. 1, величины отрицательных логарифмов концентрации уранила в растворе в интервале температур 50—200° С находятся в прямо пропорциональной зависимости от величины обратных температур и в пределах погрешности экспериментальных данных хорошо описываются уравнением:

$$\text{p}K_1^0 = \frac{854,3}{T} + 3,288. \quad (2)$$

Коэффициенты в уравнении (2) были вычислены методом наименьших квадратов с учетом веса каждого измерения, который принимался равным величине, обратной квадрату его погрешности. Из этого уравнения для реакции (1) получаем $\text{p}K_{298,15}^0 = 6,15 \pm 0,15$; $\Delta G_{298,15}^0 = 8,39 \pm 0,20$ ккал/моль; $\Delta H_{298,15}^0 = 3,9$ ккал/моль.

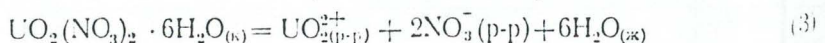
Эти значения позволяют вычислить величины энтальпии и свободной энергии образования гидроксокомплекса уранила, используя соответствующие величины для $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\kappa)}$. Однако приводимые в справочниках [16,17] величины $\Delta H_{f(298,15)}^0$ и $\Delta G_{f(298,15)}^0$ для этого соединения основаны в значительной мере на устаревших данных, требующих критического рассмотрения с учетом последних экспериментальных работ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{UO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

$\gamma = \text{UO}_3$. Наиболее точное значение энтальпии образования этого соединения может быть получено из теплот его растворения в фтористоводородной кислоте [18] с учетом энтальпии гидролиза $\text{UF}_{6(\kappa)}$ [19] и стандартной энтальпии образования $\text{UF}_{6(\kappa)}$ и водных растворов HF [20]. Полученное значение $\Delta H_{f(298,15)}^0 = -292,58 \pm 0,65$ ккал/моль в пределах указанных погрешностей хорошо согласуется с величинами, вычисленными нами по данным других работ: $-292,3 \pm 1,4$ [21]; $-293,4 \pm 1,0$ [22] и $-292,3$ ккал/моль [23].

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\kappa)}$. Используя найденную величину энтальпии образования $\gamma\text{-UO}_3$ и результаты измерений теплот растворения $\gamma\text{-UO}_{3(\kappa)}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\kappa)}$ в 6*N* HNO_3 [27], получаем $\Delta H_{f(298,15)}^0 \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\kappa)} = -759,3 \pm 1,0$ ккал/моль.

$\text{UO}_3^{2+}(\text{p-p})$. Найденная выше величина и рекомендованное М. Х. Рэндом и О. Кубашевским [25], по данным работы [26], для реакции



значение $\Delta H_{298,15}^0 = 5,50 \pm 0,1$ ккал/моль позволяют определить $\Delta H_{f(298,15)}^0$

$\Delta G_{2(p-p)}^{2+} = -244,8 \pm 1,0$ ккал/моль. Эта величина существенно отличается от значения -250 ккал/моль, вычисленного М. Х. Рэндом и О. Кубашевским, по данным работы [27], и рекомендованного Ф. Россини и др. [17]. Однако новая величина $\Delta H_f^{(298,15)}$ иона уранила основана на уточненных данных, а также приводит к лучшему согласию с независимыми величинами, полученными из теплот растворения $\text{UO}_3(\text{аморфн})$ и $\text{UO}_3(\text{к})$ в 1М HClO_4 [28] и равными $-243,2$ и $-242,9$ ккал/моль соответственно.

Свободная энергия образования иона уранила может быть вычислена по данным растворимости $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ в воде, коэффициенту активности нитрата уранила и активности воды в его насыщенном растворе при 25°С [25]: $m = 0,5065$; $\gamma_{\pm} = 2,16$; $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,736$. Из этих данных для реакции (3) находим $\Delta G_{298,15}^{\circ} = -3,174 \pm 0,1$ ккал/моль и $\Delta G_{f(298,15)}^{\circ} \text{UO}_2^{2+} = -229,78 \pm 1,0$ ккал/моль.

$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{к})}$. Гидрат гидроокиси уранила стабилен в системе $\text{UO}_3\text{—H}_2\text{O}$ до 60°С [29]. Выше этой температуры устойчивы различные модификации $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{к})}$, температуры перехода которых точно не известны.

Энтальпии образования этих соединений, полученные из данных по теплотам растворения $\gamma\text{-UO}_3(\text{к})$, $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{к})}$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ в 6 N HNO_3 при 25°С [24], согласующихся с [25], и энтальпии образования $\gamma\text{-UO}_3(\text{к})$, составляют $-366,8 \pm 0,7$ и $-436,69 \pm 0,7$ ккал/моль. Последняя величина практически не отличается от $\Delta H_f^{(298,15)} \text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} = -436,59 \pm 0,7$ ккал/моль, получаемой из данных по теплотам растворения $\text{UO}_3(\text{аморфн})$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ в растворах азотной кислоты [30]. Для дальнейших расчетов рекомендуется среднее значение между этими величинами.

Свободную энергию образования $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$ можно вычислить, используя величину произведения активности этого соединения. Последняя определялась многими авторами, однако результаты этих определений значительно различаются между собой.

Наиболее тщательное определение рН начала осаждения гидроокиси уранила при 20°С и критический анализ более ранних работ [31, 32] были выполнены С. А. Брусилевским [14]. Он показал, что в процессе осаждения образуются метастабильные растворы, содержащие коллоидные частицы и полимерные ионы, в результате чего равновесие может быть достигнуто лишь через несколько месяцев. Это приводит к противоречивости результатов отдельных определений, которые не могут быть положены в основу дальнейших вычислений.

Измерения растворимости гидроокиси уранила в 0,2 М растворе NH_4NO_3 [34] проводились при выдержке в одни сутки, что, в силу скачкообразного выше, недостаточно для достижения равновесия.

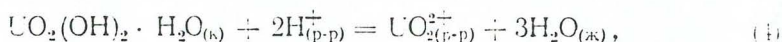
Определение активности иона UO_2^{2+} над осадком гидроокиси [33] также не дало надежных результатов. В этой работе незначительным изменением рН (например от 5,06 до 5,08) соответствует изменение активности UO_2^{2+} на 2 порядка, что невероятно.

К. Х. Гейер и Х. Лейдер [10] измерили растворимость гидроокиси уранила в кислых растворах, достигая равновесия как «сверху», так и «снизу». Эти данные, в отличие от опытов с чистой водой, могут считаться наиболее надежными, поскольку ионы водорода в кислых растворах катализируют реакции растворения и гидролиза, однако окончательный результат этих авторов требует уточнения по двум причинам. Во-первых, твердой фазой в этих опытах должен был быть моногидрат гидроокиси [29], а не $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{к})}$, не устойчивая при данной температуре*. Во-вторых, рассчитывая произведение активности ($1,1 \cdot 10^{-22}$), авторы оши-

* В процессе высушивания перед химическим анализом твердая фаза могла терять молекулу воды.

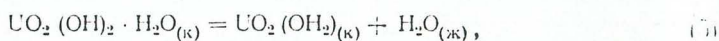
бочно полагали, что при pH 4,26 в растворе доминируют ионы UO_2^{2+} , и не учитывали существования продуктов гидролиза. Роль последних не может игнорироваться в изученном интервале pH [5].

Поэтому нами, по данным К. Х. Гейера и Х. Лейдера [10], с учетом существования в растворах ионов UO_2OH^+ и $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ [5], введя поправку на коэффициенты активности ионов по уравнению Дебая—Хюккеля (второе приближение), методом последовательных приближений была вычислена константа равновесия реакции



которая оказалась равной $\lg K = 6,0 \pm 0,3$ ($\Delta G_{298,15}^\circ = 8,195 \pm 0,41$ ккал/моль). Используя свободные энергии образования иона $\text{UO}_2^{2+}_{(р-р)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, находим $\Delta G_{f(298,15)}^\circ \text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(к)} = -391,66 \pm 1,1$ ккал/моль.

Свободная энергия образования $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (к) может быть оценена по реакции:



для которой $\Delta H_{298,15}^\circ = 1,57 \pm 0,1$ ккал/моль [24]. Точка перехода между этими соединениями лежит при температуре 60°C [29] и следовательно $\Delta G_{33,15}^\circ = 0$. Поскольку в ограниченном интервале температур $25 - 60^\circ\text{C}$ без большой погрешности можно допустить для реакции [5], что $\Delta C_p = 0$, то $\Delta G_{298,15}^\circ = 0,16 \pm 0,1$ ккал/моль и $\Delta G_{f(298,15)}^\circ \text{UO}_2(\text{OH})_2_{(к)} = -334,8 \pm 1,1$ ккал/моль.

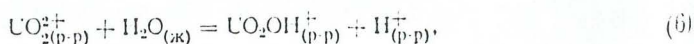
Вычисленное из величин $\Delta G_{f(298,15)}^\circ$ и $\Delta H_{f(298,15)}^\circ$ значение стандартной энтропии гидроокиси уранила $S_{298,15}^\circ \text{UO}_2(\text{OH})_2_{(к)} = 33,9$ кал/моль $\cdot$ град хорошо согласуется со значением, предсказанным теоретически [35], что является дополнительным подтверждением надежности рекомендованных величин термодинамических свойств для указанных выше окислов и гидроокиси уранила, а также иона уранила.

Для нахождения уравнения температурной зависимости теплоемкости гидроокиси уранила, экспериментальное определение которого отсутствует, можно воспользоваться приближенной зависимостью $C_p \text{UO}_2(\text{OH})_2 + C_p \text{BaSO}_4 \approx C_p \text{Ba}(\text{OH})_2 + C_p \text{UO}_2\text{SO}_4^*$. При этом уравнение температурной зависимости теплоемкости гидроокиси уранила принимает вид $C_p = 10,00 + 39,50 \cdot 10^{-3} T$.

Все эти данные позволяют рассчитать свободные энергии образования $\text{UO}_2(\text{OH})_2_{(к)}$ при любой температуре в интервале $25 - 350^\circ\text{C}$, а совместно с уравнением (2) и для нейтрального гидроксокомплекса $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ (табл. 2).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ ГИДРОЛИЗА

Первая константа гидролиза иона уранила в интервале температур $50 - 150^\circ\text{C}$ была вычислена И. М. Николаевой и др. [5] из данных потенциометрических измерений pH растворов нитрата уранила. Однако в расчетах не было учтено влияние коэффициентов активности ионов. Пересчет этих величин, выполненный В. А. Чернушевич на ЭВМ МИР-1, позволил уточнить коэффициенты уравнения $K_T = q(T)$, которые оказались равными:



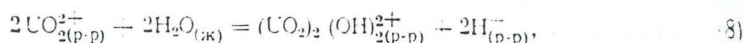
$$\text{p}K_{1,1} = \frac{2795,3}{T} - 4,295, \quad (7)$$

* Изменение теплоемкости в твердофазовых реакциях замещения в ряду подобных соединений, как правило, близко к нулю. Погрешность такого допущения не превышает 5—10%.

Термодинамические свойства соединений, образующихся в системе $\text{UO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Соединение	$\Delta H_f^{\circ}(298,15), \text{ ккал/моль}$	$S^{\circ}_{298,15}, \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$	$\Delta G^{\circ}_{f,T}, \text{ ккал/моль}$							
			298,15	323,15	373,15	423,15	473,15	523,15	573,15	623,15
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$-68,315 \pm 0,01$	$16,71 \pm 0,05$	$-56,687$	$-55,726$	$-53,834$	$-51,994$	$-50,198$	$-48,436$	$-46,690$	$-45,017$
$\text{OH}^-_{(\text{p-p})}$	$-54,97 \pm 0,02$	$-2,57 \pm 0,05$	$-37,594$	$-36,12$	$-32,92$	$-29,40$	$-25,58$	$-21,38$	$-16,82$	$-11,95$
$\gamma\text{-UO}_{3(\text{к})}$	$-292,85 \pm 0,65$	$23,57 \pm 0,1$	$-274,38$	$-272,84$	$-269,76$	$-266,71$	$-263,67$	$-260,65$	$-257,64$	$-254,65$
$\alpha\text{-UO}_{3(\text{к})}$	$-291,45 \pm 0,8^*$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\beta\text{-UO}_{3(\text{к})}$	$-292,0 \pm 0,7^{**}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UO_3 (аморфн)	$-289,0 \pm 0,7^{***}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$	$-759,3 \pm 1,0$	$120,8 \pm 0,5$	$-620,0$	—	—	—	—	—	—	—
$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{к})}$	$-436,6 \pm 0,7$	$46,0 \pm 4,4$	$-391,66 \pm 1,1$	—	—	—	—	—	—	—
$\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2_{(\text{к})}$	$-366,8 \pm 0,7$	$33,9 \pm 4,4$	$-334,8 \pm 1,1$	$-332,12$	$-326,71$	$-324,28$	$-315,89$	$-310,4$	$-304,9$	$-299,5$
$\text{UO}_2^{2+}_{2(\text{p-p})}$	$-244,8 \pm 1,0$	$-20,6 \pm 1,0$	$-229,78 \pm 1,0$	$-228,51$	$-225,84$	$-223,04$	$-220,19$	$-217,18$	$-214,14$	$-211,04$
$\text{UO}_2\text{OH}^+_{(\text{p-p})}$	$-300,3 \pm 1,0$	15,9	$-279,54$	$-277,80$	$-274,22$	$-270,56$	$-266,90$	$-263,11$	$-259,30$	$-225,51$
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{2+}_{2(\text{p-p})}$	$-612,9$	10,8	$-565,12$	$-561,12$	$-552,92$	$-544,57$	$-536,20$	$-527,59$	$-518,94$	$-510,32$
$\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{p-p})}$	$-362,9$	18,8	$-326,40$	$-323,35$	$-317,19$	$-311,00$	$-304,86$	$-298,62$	$-292,37$	$-286,22$

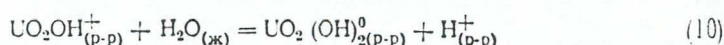
* Вычислено по $\Delta H^{\circ}_{298,15} = 1,4 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$ для реакции $\gamma\text{-UO}_{3(\text{к})} = \alpha\text{-UO}_{3(\text{к})}$ [24], [28].** Вычислено по $\Delta H^{\circ}_{298,15} = 0,85 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ для реакции $\gamma\text{-UO}_{3(\text{к})} = \beta\text{-UO}_{3(\text{к})}$ [24], [28].*** Среднее значение из величин: $\Delta H^{\circ}_{f(298,15)} = -289,15 \pm 0,72 \text{ ккал/моль}$ (по $\Delta H^{\circ}_{298,15} = 3,7 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$ для реакции $\gamma\text{-UO}_{3(\text{к})} = \text{UO}_{3(\text{аморфн})}$ [28]) и $\Delta H^{\circ}_{f(298,15)} = -288,9 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$ (по $\Delta H^{\circ}_{298,15} = 3,1 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$ для реакции $\beta\text{-UO}_{3(\text{к})} = \text{UO}_{3(\text{аморфн})}$ [28]).



$$\text{p}K_{2,2} = \frac{2917,5}{T} - 4,054. \quad (9)$$

Одновременно было обнаружено, что экспериментальные данные приведенные в [5], не позволяют вычислить вторую константу гидролиза. Для ее нахождения можно воспользоваться данными по растворимости, приведенными в табл. 1.

Экспериментальное изучение температурной зависимости константы гидролиза иона UO_2^{2+} (уравнение 7) показывает, что в пределах точности экспериментальных данных наблюдается четкая линейная зависимость $\text{p}K$ от $1/T$. Аналогичная закономерность устанавливается для реакций гидролиза и для других катионов [36, 37]. Это позволяет предположить, что и для гидролиза иона моногидроксоуранила



будет справедлива аналогичная зависимость и, следовательно, изменение теплоемкости в этой реакции близко к нулю. Тогда из данных табл. 2 для реакции (10) получаем:

$$\Delta G^\circ = 5715 + 13,7917 T \text{ (кал/моль)}, \quad (11)$$

$$\text{p}K_{1,2}^0 = \frac{1249,0}{T} + 3,014. \quad (12)$$

Вычисленные по уравнению (12) значения констант приведены в табл. 3. Теперь уже не трудно, используя полученные выше данные, найти значения свободных энергий образования иона уранила и его гидроксокомплексов в водном растворе во всем интервале температур от 25 до 200° C, а проводя экстраполяцию в разумных пределах, и до 350° C. Естественно, что последний интервал несколько менее надежен. Все эти величины приведены в табл. 2, а значения произведения активности гидроокиси уранила в табл. 3.

Таблица 3

Константы равновесия реакций ($\text{p}K_T^\circ$), протекающих в системе $\text{UO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Реакция	Температура, ° C							
	25	50	100	150	200	250	300	350
$\beta \cdot \text{UO}_2(\text{OH})_{2\text{ж}} = \text{UO}_2^{2+}_{2(\text{р-р})} + 2\text{OH}^-_{(\text{р-р})}$	21,87	21,22	20,52	20,37	20,57	21,08	21,78	22,61
$\text{UO}_2^{2+}_{(\text{р-р})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{UO}_2(\text{OH})^+_{2(\text{р-р})} + \text{H}^+_{(\text{р-р})}$	5,08	4,36	3,20	2,31	1,61	1,05	0,58	0,19
$\text{UO}_2\text{OH}^+_{(\text{р-р})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{UO}_2(\text{OH})^0_{2(\text{р-р})} + \text{H}^+_{(\text{р-р})}$	7,20	6,88	6,36	5,97	5,65	5,40	5,19	5,02
$2\text{UO}_2^{2+}_{(\text{р-р})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = [(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+} + 2\text{H}^+_{(\text{р-р})}$	5,73	4,97	3,76	2,84	2,11	1,52	1,04	0,63
$\beta \cdot \text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{ж})} = \text{UO}_2(\text{OH})^0_{2(\text{р-р})}$	6,15	5,93	5,58	5,31	5,09	4,92	4,78	4,66

Результаты проделанной работы позволяют оценить изменение растворимости гидроокиси уранила и гидролиза его ионов во всей области температур, характерной для гидротермального процесса. Если в слабощелочной области повышение температуры приводит к некоторому росту растворимости $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{ж})}$ (несколько меньше, чем на пор-

док в интервале 50—200°С при рН 8), то в слабокислой области наблюдается обратная зависимость. Так, при рН 4 растворимость гидроокси уранила в том же интервале температур уменьшается на полтора порядка (рис. 2). Еще сильнее эта зависимость проявляется в более кислых средах. В области, близкой к нейтральной, где происходит пересечение изотерм растворимости, влияние температуры на суммарную концентрацию растворенного урана сказывается значительно слабее. В целом для высоких температур характерна меньшая зависимость растворимости $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{к})}$ от кислотности раствора. Изотермы растворимости выполаживаются, а поле твердой фазы распространяется в более кислую область.

Температурное изменение констант гидролиза приводит к значительному сокращению поля преобладания иона уранила. Если при 25°С равенство концентраций ионов

UO_2^{2+} и UO_2OH^+ наблюдается при рН 5,08, то при 200°С линия равенства содержания этих двух ионов проходит при рН 1,61. Аналогично, смена иона UO_2OH^+ нейтральной молекулой $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ смещается от рН 7,20 до 5,65. В результате происходит значительное расширение области преобладания иона гидроксиуранила, что хорошо видно на рис. 2. С повышением температуры возрастает и суммарная концентрация урана, необходимая для образования двудерных ионов гидроксиуранила. Численные значения этой

величины оказались несколько выше полученных ранее по приближенным оценкам [15].

Определенные в настоящей работе константы равновесия некоторых реакций и термодинамические свойства соединений в системе $\text{UO}_3\text{—H}_2\text{O}$ необходимы для уточнения констант равновесия реакций комплексообразования, окислительно-восстановительных реакций и любых других химических превращений шестивалентного урана, связанных с его миграцией в земной коре и образованием рудных месторождений.

Поступила в редакцию
8 апреля 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов Г. Б., Миронова О. Ф. О миграции урана в карбонатных гидротермальных растворах. — В сб.: Проблемы геохимии. «Наука», М., 1965.
2. Геология гидротермальных урановых месторождений. «Наука», М., 1966.
3. Вольфсон Ф. И. Развитие учения о рудных месторождениях в СССР. «Наука», М., 1969.
4. Геохимия и минералогия радиоактивных элементов Сибири. «Наука», Новосибирск, 1970.
5. Николаева Н. М., Антипина В. А., Пастухова Е. Д. Изучение гидролиза нитрата уранила при повышенных температурах. Деп. ВИНТИИ, № 395, 1968.
6. Schindler P., Reinert M., Gamsjäger H. Zur Thermodynamik der Metallcarbonate 2. Löslichkeitskonstanten und freie Bildungsenthalpien von $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Malachit) und $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (Azurit) bei 25°С — Helv. Chim. acta, v. 51, F. 8, 1968.

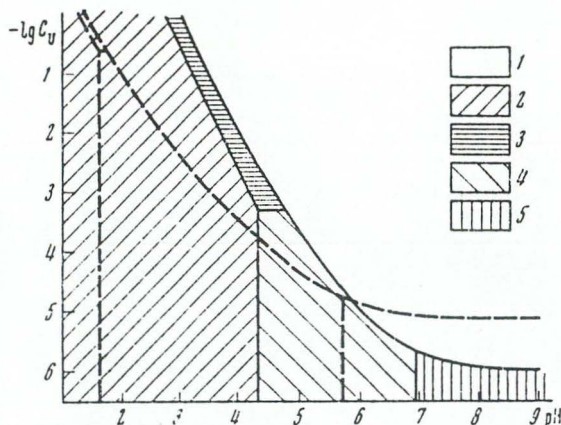


Рис. 2. Поля устойчивости в системе $\text{UO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 50°С (сплошная линия) и при 200°С (пунктирная линия)

1 — $\text{UO}_2(\text{OH})_{(\text{к})}$; 2 — UO_2^{2+} ; 3 — $(\text{UO}_2)(\text{OH})_2^{2+}$; 4 — UO_2OH^+ ; 5 — $\text{UO}_2(\text{OH})_2$

7. Wey R., Laufenburger I., Salhr D. Preparation de polyuranates cristallises par traitement basique de la sholpите $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.—Bull. Soc. chim. France, № 5, 1968.
8. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, М., 1955.
9. Аналитическая химия урана. «Наука», М., 1962.
10. Gayer K. H., Leider H. The solubility of uranium trioxide in solutions of sodium hydroxide and perchloric acid at 25°C.—J. Amer. Chem. Soc., v. 77, № 6, 1955.
11. Miller L. The Chemical environment of pitchblende.—Econ. Geol., v. 53, № 5, 1958.
12. Наумов Г. Б. Некоторые физико-химические особенности поведения урана в гидротермальных растворах.—Геохимия, № 2, 1961.
13. Кинес А. С., Лайон Р. Н. Водные урановые и ториевые взвеси.—В кн.: Матер. междунар. конфер. по мирн. использов. атомн. энергии. Женева, т. 7, 1955.
14. Брусиловский С. А. Исследование условий осаждения гидроокиси уранила из низкотемпературных водных растворов.—Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрограф., минералог. и геохим., вып. 42, 1960.
15. Рыженко Б. Н., Наумов Г. Б., Гоглев В. С. Гидролиз ионов уранила при повышенных температурах.—Геохимия, № 4, 1967.
16. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд-во иностр. лит., М., 1954.
17. Rossini F. D., et al. Selected values of chemical thermodynamic properties.—U. S. NBS., Circ. 500, 1952.
18. Видавский Л. М., Быхова Н. И., Ипполитова Е. А. Энтальпия реакции $\gamma\text{-UO}_3$ с плавиковой кислотой и энтальпия образования $\gamma\text{-UO}_3$.—Ж. неорганич. химии, т. 10, № 7, 1965.
19. Попов М. М., Костылев Ф. А., Карпова Т. Ф. Теплота образования фтористого уранила и теплоты взаимодействия шести- и четырехфтористого урана с водой.—Ж. неорганич. химии, т. 2, № 1, 1957.
20. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, М., 1971.
21. Fitzgibbon G. C., Pavone D., Holley C. E. Enthalpies of solution and formation of some uranium oxides.—J. chem. Eng. Data, v. 12, № 1, 1967.
22. Cordfunke E. H. P., Aling P. System $\text{UO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$: dissociation pressure of $\gamma\text{-UO}_3$.—Trans. Faraday Soc., v. 61., № 1, 1965.
23. Burdese A., Abbattista F. Heat of formation of U oxides.—Ricerca scient., v. 28, p. 1634, 1958.
24. Cordfunke E. H. P. Heats of formation of some hexavalent uranium compounds.—J. Phys. Chem., v. 68, № 11, 1964.
25. Rand M. H., Kubaschewski O. The thermochemical properties of uranium compounds. Oliver and Boyd, Ltd., Edinburgh and London, 1963.
26. Вдовенко В. М., Мальцева Л. А. Определение теплот растворения кристаллогидратов нитрата уранила в воде и диэтиловом эфире.—Тр. Радиевого ин-та им. Хлопина, т. 8, стр. 25, 1958.
27. Fontana B. J., Heats of reaction of aqueous U oxidation—reduction couples. AEC—TID—5290, 279, 289, 1958.
28. Hoekstra H. K., Siegel S. The uranium—oxygen system: $\text{U}_3\text{O}_8\text{—UO}_3$.—J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 18, p. 154, 1961.
29. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. Изд-во иностр. лит., М., 1954.
30. Drobnič M., Kolar D. Calorimetric determination of entalpy of hydration of UO_3 —J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 28, № 12, 1966.
31. Tanford C., Tichenor R. L., Young H. A. The reaction between calcium hydroxid and uranyl nitrate solutions.—J. Amer. Chem. Soc., v. 73, № 9, 1951.
32. Forcrand M. Hydrates de l'angydride uranique et chaleur de formation de l'azolate d'uranyle.—Compt. rend. Acad. sci. colon., v. 156, 1913.
33. Грызгин Ю. И., Корытцев К. З. Изучение поведения UO_3 и ее гидратов в растворах с помощью гидроокисного электрода III рода.—Ж. неорганич. химии, т. 12, № 1, 1967.
34. Бабко А. К., Коденская В. С. Изучение равновесий в растворе карбонатных комплексов уранила.—Ж. неорганич. химии, т. 5, № 11, 1960.
35. Robins R. G. Hydrolysis of uranyl nitrate at elevated temperature.—J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 28, № 1, 1966.
36. Николаева И. М., Толпыгина Л. Н. Гидролиз солей алюминия при повышенных температурах.—Изв. Сиб. отд. АН СССР, вып. 3, № 7, 1969.
37. Николаева И. М. Гидролиз ионов цинка при повышенных температурах.—Ж. неорганич. химии, т. 14, № 4, 1969.

URANYL HYDROLYSIS IN A HYDROTHERMAL REGION

A. A. NIKITIN, Z. I. SERGEEVA, I. L. KHODAKOVSKY, G. B. NAUMOV

V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, USSR Academy of Sciences, Moscow

As a result of the experimental study in the temperature range of 25–200°C values of uranyl hydroxide solubility in water, which substantially differ from those available in literature have been obtained. This is conditioned by the duration of equilibrium reaching. It has been established that at temperatures above 50° C dissolution proceeds with the formation of undissociated $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ molecules and at room temperature the presence of more complicated polynuclear molecules is probable. On the basis of the obtained solubility values and of a critical analysis of literary data more precise definition have been got for the thermodynamic properties of a number of compounds of hexavalent uranium and its ions in aqueous solution, the uranyl hydrolysis constants and the product of $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(k)}$ for temperatures of 25–350°C. The significance of the found values for the geochemistry of uranium is shown.
