

УДК 543

**В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>2</sup>, Л. В. Садковська<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
86, Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
2, Дворянська вул., м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК УРАНУ

Розглянуто взаємозв'язок кислотно-основних властивостей і електронегативності оксигенвмісних сполук, а саме, оксидів, гідроксидів, уранатів, солей уранілу і оксогалогенідів Урану. Показано, що діоксид та триоксид Урану проявляють амфотерні властивості, які дуже слабо виражені у  $\text{UO}_2$ , в той час як основна і кислотна функції  $\text{UO}_3$  виражені значно сильніше. Наявність досить надійних термодинамічних даних для цілої низки солей, що містять частку  $\text{UO}_2$  (ураніл) дозволило оцінити усереднені значення електронегативності  $\text{UO}_3$  у його основній функції. З термодинамічних параметрів  $\text{UO}_2\text{F}_2$  і  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  розраховані значення електронегативностей  $\text{UF}_6$  і  $\text{UCl}_6$ , які вказують на їх більш виражені кислотні властивості в порівнянні з  $\text{UO}_3$ . Вперше розрахована електронегативність  $\text{U}_2\text{O}_5$  на основі термодинамічних параметрів змішано-валентного оксиду складу  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

**Ключові слова:** кислотно-основні властивості, оксигенвмісні сполуки, Уран.

Свого часу сполуки Урану, зокрема, прості й складні оксиди Урану привертала значну увагу дослідників через їх застосування у атомній енергетиці та як проміжних продуктів для одержання зброї масового ураження. Проблему кислотно-основних властивостей оксидних або оксигенвмісних сполук Урану досить детально розглянуто у спеціальних монографіях, присвячених хімії Урану [1,2]. Відомо, що в оксидних сполуках Уран виявляє переважно ступені окиснення +4 та +6. Крім того, у сполуці  $\text{U}_3\text{O}_8$  Уран перебуває у ступенях окиснення +6 й +5, тобто її можна записати у вигляді  $\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5$  [3]. Загальновідомим є факт посилення кислотних й послаблення основних властивостей оксидів елемента при зростанні його ступеня окиснення. Зазвичай оксиди металу (+4) володіють амфотерними властивостями, а оксиди металу (+6) – кислотними (прикладами є  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{WO}_3$ ). Проте, через значне зростання йонного радіусу порівняно з таким для Zr або W відбувається певний зсув у бік певного посилення основності. Так,  $\text{UO}_2$  виявляє лише основні властивості, і лише з міцними розчинами лугів утворює нестійкі солі U(+4). Натомість,  $\text{UO}_3$  є аморфним оксидом і утворює з розчинами лугів солі типу уранатів  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  або диуранатів  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ; з кислотами він утворює солі уранілу, наприклад,  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  [3,4]. Слід зазначити, що йон  $\text{UO}_2^{2+}$  є вельми міцним і зберігається незмінним у різних реакціях, де виявляються основні властивості  $\text{UO}_3$ . Слід зазначити, що крім солей оксигенвмісних кислот зазначений йон міститься й у сполуках типу оксогалогенідів  $\text{UO}_2\text{F}_2$  та навіть у гідроксиді  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . У той же час кількісної оцінки співвідношення кислотних й основних властивостей оксидних

сполук Урану у різних ступенях окиснення та формах у літературі не виявлено. Вирішенню цієї проблеми присвячено дану роботу.

### ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ОКСИДНИХ СПОЛУК УРАНУ У РІЗНИХ СТУПЕНЯХ ОКИСНЕННЯ

За основу методу розрахунку електронегативності оксидних сполук в нашій попередній роботі [5] покладено концепцію кислотності-основності за Луксом-Флудом, згідно якій суть кислотно-основної взаємодії полягає у передачі йона  $O^{2-}$  від однієї «молекули» оксиду до іншої з відповідним перерозподілом електронної щільності. Далі, згідно з Полінгом, це призводить до зростання йонності зв'язку між зовнішньосферним катіоном та утворюваним складним аніоном. У подальшому скористалися вельми вдалим прийомом, що використовував Л.Полінг при розробці термохімічної шкали електронегативності атомів елементів; при цьому замість електронів взято за основу йони  $O^{2-}$ , який відіграє у кислотно-основних реакціях роль, аналогічну тій для електронів у окисно-відновних реакціях між елементними речовинами. Аналогічно Полінгу, за точку відліку взято оксид з найбільш виразними кислотними властивостями, а саме,  $SO_3$ , для якого прийнято значення електронегативностей  $\chi(SO_3) \equiv 3,00 \text{ eV}^{1/2}/O^{2-}$ . Далі залишилося провести розрахунки із застосуванням термодинамічних параметрів для сульфатів металів. Значення відносної електронегативності розраховували за формулою:

$$\chi = \chi(SO_3) - (\Delta H_{\text{утв.,298}}^\circ)^{1/2}, \quad (1)$$

де  $\chi(SO_3) \equiv 3,00 \text{ eV}^{1/2}/O^{2-}$ ;  $\Delta H_{\text{утв.,298}}^\circ (\text{eV}/O^{2-}) = \Delta H_{\text{утв.,298}}^\circ (\text{Дж/моль } O^{2-})/96485$ .

Результати розрахунків значень  $\chi$  оксидів металів (а через них – й оксидів інших неметалів, крім  $SO_3$ ) виявилися цілком передбачуваними й такими, що узгоджуються із загальними уявленнями про кислотність-основність оксидів (і не тільки) елементів, судячи про їхнє положення у Періодичній системі. Дійсно, найнижчу електронегативність, а отже, найвищу основність виявляють оксиди лужних й лужноземельних металів з поступовим її посиленням згори донизу; подальшу позицію окиснення +3. Оксиди р-металів (Sn, Pb, Sb) й d-металів (Fe, Cu, Zn), володіють дещо вищими значеннями електронегативності, особливо, у вищих ступенях окиснення, що свідчить про зростання їхніх кислотних властивостей.

### ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ОКСИДНИХ ТА ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК УРАНУ

Оксид Урану (+4), або діоксид Урану,  $UO_2$ . Сполука чорно-коричневого кольору. Утворюється при нагріванні у струмені водню  $UO_3$  або  $U_3O_8$ . Температура плавлення становить  $2500-2600^\circ\text{C}$ . Випаровується без розкладання. Не реагує з водою й лугами, слабо – з кислотами. Раніше розраховане значення  $\chi(UO_2) = 1,84 \text{ eV}^{1/2}/O^{2-}$ . Розрахунок проведено, виходячи зі значень ентальпій утворення  $\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль сполук:  $UO_2 -1085$ ,  $U(SO_4)_2 -2368$ ,  $SO_3 -439$ .

Для порівняння, значення для аналогічного за формулою діоксиду Цирконію становлять:  $\chi_{\kappa}(\text{ZrO}_2) = 1,74 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ ,  $\chi_{\alpha}(\text{ZrO}_2) = 2,16 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , для  $\text{ThO}_2$ :  $\chi_{\kappa}(\text{ThO}_2) = 1,50 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$  та  $\text{CeO}_2$ :  $\chi_{\kappa}(\text{CeO}_2) = 1,60 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Наявність двох значень  $\chi$  для діоксиду Цирконію вказує на те, що той має амфотерні властивості і реагує як з кислотами, утворюючи солі Цирконію, так і з лугами, утворюючи цирконати металів. Значення електронегативностей у цьому випадку суттєво різняться – на  $0,42 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ .

Оксид Урану (+6), або триоксид Урану,  $\text{UO}_3$ . Сполука має оранжево-жовтий колір. Хімія триоксиду Урану є значно багатшою порівняно з  $\text{UO}_2$ . Його одержують обережним прожарюванням сполук:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$  або  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_4$ . При сильному нагріванні  $\text{UO}_2$  перетворюється на  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Як зазначали вище,  $\text{UO}_3$  має амфотерні властивості і утворює сполуки двох видів: а) уранати металів; б) сполуки (солі) уранілу.

Розраховано значення  $\chi(\text{UO}_3)$  через термодинамічні параметри уранату і диуранату натрію [6]. Значення ентальпій утворення сполук становлять  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , Дж/моль:  $\text{Na}_2\text{UO}_4 -1897$ ,  $\text{UO}_3 -1225$ ,  $\text{Na}_2\text{O} -418$ ,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 -3195$ . Відповідні значення  $\chi_{\alpha}(\text{UO}_3) = 2,27$  та  $2,49 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$  для  $\text{UO}_3$  в уранаті та диуранаті Натрію. Аналогічне явище має місце й у випадку  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  [7]. Значно більшу кількість сполук утворює  $\text{UO}_3$  при прояві основних властивостей.

#### ОКСИГЕНВМІСНІ СОЛІ УРАНІЛУ [8, 9]

Сульфат уранілу,  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ . Виходили з наступних значень  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль сполук:  $\text{UO}_2\text{SO}_4 -1888$ ,  $\text{UO}_3 -1225$ ,  $\text{SO}_3 -439$ .  $\chi(\text{SO}_3) = 3,00 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Розраховано значення  $\chi_{\kappa}(\text{UO}_3) = 1,48 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ .

Карбонат уранілу,  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ . Виходили зі значень  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль сполук:  $\text{UO}_2\text{CO}_3 -1646$ ,  $\text{UO}_3 -1225$ ,  $\text{CO}_2 -393$ ,  $\chi(\text{CO}_2) = 2,43 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Одержали значення  $\chi_{\kappa}(\text{UO}_3) = 1,53 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ .

Нітрат уранілу,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Значення  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль сполук:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 -1377$ ,  $\text{UO}_3 -1225$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5 -47$ ,  $\chi(\text{N}_2\text{O}_5) = 2,87 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ .  $\chi_{\kappa}(\text{UO}_3) = 1,57 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Усереднене значення становить:  $\chi_{\kappa}(\text{UO}_3) \approx 1,52 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Отже, значення  $\chi$  для кислотної та основної функцій різняться на майже  $1 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , що сприяє прояві обох функцій для даного оксиду.

Гідроксид уранілу,  $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)$  або  $\text{H}_2\text{UO}_4$ . Термодинамічні параметри,  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль сполук:  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 -1535$ ,  $\text{UO}_3 -1225$ ,  $\text{H}_2\text{O} -286$ ,  $\chi_{\kappa}(\text{H}_2\text{O}) = 2,04 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ .  $\chi_{\alpha}(\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Отже, одержані дані для  $\text{UO}_3$  майже цілком збігаються із відповідними (із усередненнями) значеннями  $\chi$ , розраховані через інші сполуки.

Ацетат уранілу,  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  та оксалат уранілу,  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Принцип усереднення надає можливість розширити коло сполук для проведення розрахунків електронегативності, а саме,  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  та  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , із використанням термодинамічних даних, наведених у роботі [10]. Напишемо рівняння:



Термодинамічні параметри сполук становлять,  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль:  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 -1535$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH} -487$ ,  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} -2557$ . Розраховано значення  $\Delta\chi =$

0,69 eV<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>. Шляхом усереднення знайдено значення  $\chi_{\kappa}(\text{UO}_2(\text{OH})_2) = (\chi_{\kappa}(\text{UO}_3) + \chi_{\kappa}(\text{H}_2\text{O}))/2 \approx 1,65 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Звідси одержано величину  $\chi(\text{CH}_3\text{COOH})$ , а саме, 2,34 eV<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>, що майже збігається із розрахованими раніше даними [5]. Далі можна оцінити значення термодинамічних параметрів та електронегативностей оцтового ангідриду для чого записано схему його взаємодії з UO<sub>3</sub> та водою:



З останнього з рівнянь оцінено значення  $\chi(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  за правилами усереднення електронегативностей, що становить 2,63 eV<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>, тобто більше за таке для оцтової кислоти, що є логічним. З попереднього рівняння, використовуючи значення  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль сполук: UO<sub>3</sub> –1225, UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> –1457 та  $\Delta\chi = 1,10 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , розраховано значення  $\Delta H_{298}^{\circ}((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}) = -627 \text{ кДж/моль}$ . Розраховане таким чином значення може бути використано для оцінки значної кількості хімічних процесів за участю оцтового ангідриду.

Для оцінки значення  $\chi(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  напишемо рівняння:



а також застосуємо термодинамічні параметри  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль сполук: UO<sub>3</sub> –1225, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> –827, UO<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O –2112. Звідси одержано  $\Delta\chi = 0,79 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , й, далі  $\chi(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,36 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Відомо, що шавлевого ангідриду, тобто сполуки (COO)<sub>2</sub>O у природі не існує, а при дегідратації кислоти утворюється суміш CO та CO<sub>2</sub>. При цьому, шляхом приблизних оцінок можна отримати приблизне значення електронегативності CO, що становить 1,81 eV<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>; таким чином несолетворний оксид займає проміжну позицію за електронегативністю між кислотними й основними оксидами.

Оксофторид Урану, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> й оксохлорид Урану, UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [8, 9, 11].

Для оцінки  $\chi(\text{UF}_6)$  напишемо рівняння:



Використано термодинамічні дані  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль сполук: UO<sub>3</sub> –1225, UF<sub>6</sub> –2188, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> –1669,  $\chi_{\kappa}(\text{UO}_3) = 1,52 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Одержано значення  $\chi_{\alpha}(\text{UF}_6) = 2,65 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , тобто помітно вище, ніж  $\chi_{\alpha}(\text{UO}_3) = 2,27 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , що є цілком логічним, зважаючи на більшу основність оксидів порівняно із фторидами.

Аналогічним чином проведено оцінку для оксохлориду Урану. Напишемо рівняння:



Використано значення  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль сполук: UO<sub>3</sub> –1225, UCl<sub>6</sub> –1133, UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> –1268,  $\chi_{\kappa}(\text{UO}_3) = 1,52 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Одержано значення  $\chi_{\alpha}(\text{UCl}_6) = 2,40 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ ,

тобто дещо вище, ніж  $\chi_a(\text{UO}_3) = 2,27 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , що є цілком логічним, зважаючи на більшу основність оксидів порівняно із хлоридами.

Змішановалентний оксид Урану (+5, +6),  $\text{U}_3\text{O}_8$ . [3,12]. Існують різні точки зору на природу цієї найбільш стійкої сполуки, а саме:  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$  та  $\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5$ . Отже, є різні версії запису реальних формул у вигляді, відповідно,  $\text{U}(\text{UO}_4)_2$  та  $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_2$ . Очевидно, враховуючи нестабільність валентних станів Урану [3], слід схилитися на бік останньої з версій. Можна використати наступні значення  $\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль сполук:  $\text{UO}_3$  –1226,  $\text{U}_2\text{O}_5$  –2386 [12],  $\text{U}_3\text{O}_8$  –3580,  $\chi_a(\text{UO}_3) = 1,52 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ . Одержано значення  $\Delta\chi(\text{U}_2\text{O}_5) \approx 0,58 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , звідки  $\chi_a(\text{U}_2\text{O}_5) = 2,10 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , тобто дещо менше, ніж  $\chi_a(\text{UO}_3)$ , що є цілком прийнятним, зважаючи на більші розміри йона U(+5) порівняно із U(+6) (значення йонних радіусів становлять, відповідно, 90 та 87 пм [13]).

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кац Д., Рабинович Е. Химия урана. – М.: Издательство, 1954. – 425 с.
2. Вдовенко В.М. Химия урана и трансураниевых элементов, М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 706 с.
3. *Remy H.* Lehrbuch der Anorganischen Chemie B.II Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-C., 1961. – 633 s.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. – М.: Химия, 1967. – 399 с.
5. Зінченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений : монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
6. *Kordfunke E.H.P., Muis K.P., Outweltjes W., Flotow H.E., O'Hare P.A.G.* The Thermodynamic properties of  $\text{Na}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  and  $\text{NaUO}_3$  // J. Chem. Thermodyn. – 1982. – Vol. 14, N 4. – P. 313-322. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(82\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(82)90049-0)
7. Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Менчук В.В. Взаємозв'язок кислотності-основності солей 3d-металів з їхньою здатністю до утворення аква (амін) комплексних сполук // Вісник ОНУ. Хімія.– 2020.– Т. 25, №1(73). – С. 14-23. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198310](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198310).
8. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Под ред. Р.А Лидин. М.: Химия, 1987. – 320 с.
9. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник.– Л.: Химия, 1983. – 392 с.
10. *O'Hare P.A.G.* Thermochemistry of uranium compounds. X. Standard enthalpies of formation of uranyl oxalate, uranyl acetate, and their hydrates. Thermodynamics of the  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$  systems. // J. Chem. Thermodyn. – 1977. – Vol. 9, N 11. – P. 1077-1086. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90186-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90186-0)
11. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. Перев. с англ. Под ред. акад. И.В. Тананаева. – М.: Атомиздат, 1972. – 272 с.
12. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г., Знатокова Т.Н., Калошина Ю.П., Киселева А.Ф., Кислый П.С., Ковальченко М.С., Косолапова Т.Я., Малахов Я.С., Малахов В.Я., Панасюк А.Д., Славута В.И. Ткаченко Н.И. Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
13. *Huheey J.E.* Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York, Harper & Row publ., 1983. – 889 p.

Стаття надійшла до редакції 25.06.2020

**В. Ф. Зинченко, В. В. Менчук, Л. В. Садковская**

<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 86, Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)

<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2, Дворянская ул., г. Одесса, 65026, Украина, e-mail: [menchuk@onu.edu.ua](mailto:menchuk@onu.edu.ua)

## **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА**

Рассмотрена взаимосвязь кислотно-основных свойств и электроотрицательности кислородсодержащих соединений, а именно, оксидов, гидроксидов, уранатов, солей уранила и оксогалогенидов урана. Показано, что диоксид и триоксид урана проявляют амфотерные свойства; они весьма слабо выражены у  $\text{UO}_2$  (интервал электроотрицательности – от 1,84 до 1,95 эВ<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>), в то время как основная и кислотная функции  $\text{UO}_3$  выражены значительно сильнее – от 1,52 до 2,27 эВ<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>, соответственно. Наличие достаточно надежных термодинамических данных по целому ряду солей, содержащих частицу  $\text{UO}_2$  (уранил), а именно, сульфату, нитрату, карбонату, ацетату, оксалату уранила, а также их гидратов позволило оценить точно усредненные значения электроотрицательности  $\text{UO}_3$  в его основной функции. Оценка электроотрицательности уксусной и щавелевой кислот (2,34-2,36 эВ<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>), а также ацетангидрида (2,63 эВ<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>) дала вполне адекватные значения, характерные для относительно сильных органических кислот. Аналогичным путем рассчитаны из термодинамических параметров  $\text{UO}_2\text{F}_2$  и  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  значения электроотрицательности  $\text{UF}_6$  и  $\text{UCl}_6$ , составляющие, соответственно, 2,65 и 2,40 эВ<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>, что указывает на их более сильные кислотные свойства по сравнению с  $\text{UO}_3$ . Впервые рассчитана электроотрицательность  $\text{U}_3\text{O}_8$  на основе термодинамических параметров смешанно-валентного оксида состава  $\text{U}_3\text{O}_8$ ; ее значение (2,10 эВ<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>) указывает на менее выраженные кислотные свойства по сравнению с  $\text{UO}_3$ , что согласуется с общим характером оксидов и значениями ионных радиусов  $\text{U}^{5+}$  и  $\text{U}^{6+}$ . Таким образом, электроотрицательность оксидов урана в ряду  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5$ ,  $\text{UO}_3$  изменяются вполне закономерно и в соответствии с общепринятыми представлениями неорганической химии.

**Ключевые слова:** кислотно-основные свойства, кислородсодержащие соединения, уран.

**V. F. Zinchenko<sup>1</sup>, V. V. Menchuk<sup>2</sup>, L. V. Sadkovska<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86, Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: [vfzinchenko@ukr.net](mailto:vfzinchenko@ukr.net)

<sup>2</sup>I.I.Mechnikov Odessa national university, 2, Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: [menchuk@onu.edu.ua](mailto:menchuk@onu.edu.ua)

## **ACID-BASIC PROPERTIES AND ELECTRONEGATIVITY OF OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS OF URANIUM**

The relationship between the acid-basic properties and the electronegativity of oxygen-containing compounds of Uranium, namely, oxides, hydroxide, uranates, uranyl salts and oxohalides is examined. It is shown that Uranium dioxide and Uranium trioxide exhibit amphoteric properties; they are very weakly expressed in  $\text{UO}_2$  (range of electronegativity – from 1.84 to 1.95 eV<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>), while the basic and acid functions of  $\text{UO}_3$  are much more pronounced – from 1.52 to 2.27 eV<sup>1/2</sup>/O<sup>2-</sup>, respectively. The availability of sufficiently reliable thermody-



namic data on a number of salts containing a particle of  $\text{UO}_2$  (uranyl), namely, sulfate, nitrate, carbonate, acetate, oxalate, as well as their hydrates, made it possible to accurately estimate the average values of the electronegativity of  $\text{UO}_3$  in its main function. Assessment of the electronegativity of acetate and oxalate acids ( $2.34\text{--}2.36 \text{ eB}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ ), as well as acetic anhydride ( $2.63 \text{ eB}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ ) gave quite adequate values characteristic of relatively strong organic acids. In a similar way, the electronegativities of  $\text{UF}_6$  and  $\text{UCl}_6$  were calculated from the thermodynamic parameters of  $\text{UO}_2\text{F}_2$  and  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , which are  $2.65$  and  $2.40 \text{ eB}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ , respectively, which indicates their stronger acidic properties compared to  $\text{UO}_3$ . For the first time, the electronegativity of  $\text{U}_2\text{O}_5$  was calculated based on the thermodynamic parameters of a mixed valence oxide of the composition  $\text{U}_3\text{O}_8$ ; its value ( $2.10 \text{ eB}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ ) indicates less pronounced acidic properties compared to  $\text{UO}_3$ , which is consistent with the general character of the oxides and the ionic radii of  $\text{U}^{5+}$  and  $\text{U}^{6+}$ . So, electronegativity of Uranium oxides in the series  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5$ ,  $\text{UO}_3$  varies quite natural and in agreement with generally accepted views of inorganic chemistry.

**Keywords:** acid-basic properties, oxygen-containing compounds, Uranium.

## REFERENCES

1. Kats D., Rabinovich Ie. *Khimiia urana* [Chemistry of Uranium] Moscow, Inostrannaia Literatura publ. 1954, 494 p. (in Russian).
2. Vdovenko V.M. *Khimiia urana i transuranovykh elementov* [Chemistry of Uranium and trans-Uranium elements] Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1960, 706 p. (in Russian).
3. Remy H. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie B.II* Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-C., 1961, 633 p.
4. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchey khimii* [Bases of general Chemistry] vol. 2, Moscow, Khimiia, 1967, 399 p. (in Russian).
5. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislотно-osnovnyie svoystva neorganicheskikh soedineniy: monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I. Mechnikov Odessa national university, 2016, 144 p. (in Russian).
6. Kordfunke E.H.P., Muis K.P., Outweltjes W., Flotow H.E., O'Hare P.A.G. *The thermodynamic properties of  $\text{Na}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  and  $\text{NaUO}_3$* . J. Chem. Thermodyn., 1982, vol. 14, no 4, pp. 313-322. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(82\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(82)90049-0)
7. Zinchenko V.F., Antonovich V.P., Menchuk V.V. *Vzayemosvyzok kislотности-osnovnosti soley 3d-metaliv z ikh niou zdatnistiu do utvorennia akva (amin) kompleksnykh spoluk* [Relationship of acidity-basicity of salts of 3d-metals with their ability for formation of aqua (ammin) complex compounds]. Visn. Odes. nac. univ. Him. 2020, vol. 25, no 1, pp. 14-23. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198310](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198310) (in Ukrainian).
8. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiia, 1987, 320 p. (in Russian).
9. Efimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V., Chechev V.P. *Svoystva neorganicheskikh soedineniy. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Directory]. Leningrad, Khimiya, 1983, 392 p. (in Russian).
10. O'Hare P.A.G. *Thermochemistry of uranium compounds. X. Standard enthalpies of formation of uranyl oxalate, uranyl acetate, and their hydrates. Thermodynamics of the  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$  systems*. J. Chem. Thermodyn., 1977, vol. 9, no 11, pp. 1077-1086. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90186-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90186-0)
11. Brown D. *Halides of the transition elements. Halides of the lanthanides and actinides* // A. Wiley-Interscience, London – New York – Sydney, 1968, 280 p.
12. Samsonov G.V., Borisova A.L., Zhidkova T.G., Znatokova T.N., Kaloshina Iu.P., Kiseliova A.F., Kislyy P.S., Koval'chenko M.S., Kosolapova T.Ia., Malakhov Ia.S., Malakhov V.Ia., Panasiuk A.D., Slavuta V.I., Tkachenko N.I. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov. Spravochnik*. [Physico-chemical properties of oxides. Directory] Ed. G.V. Samsonov, Moscow, Metallurgii, 1978, 472 p. (in Russian).
13. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row, 1983, 889 p.