

Об устойчивости фторидных комплексов четырёхвалентного урана

В. М. Вдовенко, Г. А. Романов

Определяя растворимость гидроокиси U(IV) в растворах фтористоводородной кислоты, Ю. А. Лукьяничев и Н. С. Николаев [1] нашли, что концентрация U(IV) повышается за счет образования фторидного комплекса UF_3^+ . В работе [1] определены константы нестойкости комплекса UF_3^+ , значения которых по мере увеличения концентрации HF растут от $3,1 \cdot 10^{-5}$ до $9,9 \cdot 10^{-5}$. При этом значения pH растворов меняются в пределах 5,5—7.

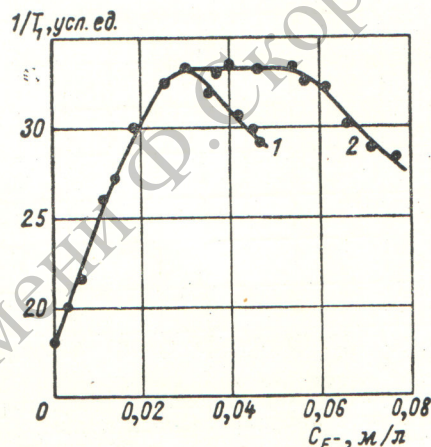
Ранее методом протонного резонанса [2] авторы определили константы нестойкости комплексов UF_3^+ , UF_2^{2+} и UF_4^+ , которые соответственно равны $7 \cdot 10^{-8}$, $4 \cdot 10^{-13}$ и $2 \cdot 10^{-18}$. Таким образом, константы для первой ступени взаимодействия U(IV) с фтор-ионом, полученные в работах [1, 2], отличаются примерно на три порядка.

При расчете константы нестойкости $K_{UF_3^+} = \frac{[U^{4+}][F^-]}{[UF_3^+]}$ допускается [1], что при наличии твердой фазы $U(OH)_4$ концентрация иона U^{4+} в интервале pH 5,5—7 равна его растворимости в воде (растворимость $U(OH)_4$ в воде $3,0 \cdot 10^{-6}$ [3]). Однако известно, что U(IV) легко гидролизуется и при pH от 5,5 до 7 гидратированная форма U^{4+} будет находиться в равновесии с растворимыми гидролизными формами. Константа гидролиза $K_{UO_3^{3+}} = \frac{[U^{4+}][OH^-]}{[UO_3^{3+}]} = 3,2 \cdot 10^{-13}$ [4]. Если считать, что самой большой концентрации HF, взятой в работе [1], соответствует pH=5,5, то отношение $\frac{[UO_3^{3+}]}{[U^{4+}]} = \frac{[OH^-]}{K_{UO_3^{3+}}} = 1 \cdot 10^4$.

Таким образом, в данных условиях лишь незначительная доля урана, находящегося в равновесии с твердой фазой $U(OH)_4$, должна быть в форме простого иона U^{4+} . При учете гидролиза U(IV) величина константы нестойкости ($K_{UF_3^+} = 9,9 \cdot 10^{-5}$) должна быть уменьшена примерно в 10^4 раз. Полученное значение $1 \cdot 10^{-8}$ находится в удовлетворительном согласии с константой, определенной авторами ($K_{UF_3^+} = 7 \cdot 10^{-8}$). Некоторое же различие между ними обусловлено разной ионной силой исследованных растворов.

В работе [2] исследовалась зависимость протонного времени релаксации T_1 водных растворов U(IV) в 2N $HClO_4$ от концентрации фтор-иона (C_{F^-}). При соотношениях $\frac{F^-}{U^{4+}} = 1$ величина $1/T_1$ достигает максимального значения (см. рисунок, кривая 1), что указывает на образование комплекса UF_3^+ . Присоединение следующего фтор-иона к UF_3^+ приводит к уменьшению $1/T_1$. Более подробно это рассмотрено в работе [2]. В настоящей работе изучалась зависимость $1/T_1$ водных растворов U(IV) в 2N $HClO_4$ от содержания фтор-иона в присутствии иона алюминия (кривая 2). Как и в работе [2], сначала происходит взаимодействие фтора с U(IV) ($1/T_1$ растет). Когда же весь уран (IV) переходит в форму UF_3^+ , начинается образование комплекса AlF_2^+ , потому что константа нестойкости ком-

плекса AlF_2^+ ($K_{AlF_2^+} = 7,4 \cdot 10^{-7}$ [5]) больше, чем константа $K_{UF_3^+}$, и меньше, чем $K_{UF_2^{2+}} = \frac{[UF_3^+][F^-]}{[UF_2^{2+}]}$. При этом величина $1/T_1$ остается постоянной, так как магнитные свойства раствора не меняются. После того как весь Al^{3+} перейдет в комплексную форму AlF_2^+



Зависимость $1/T_1$ от C_{F^-} :

1—0,03 м/л U(IV) в 2N $HClO_4$; 2—0,03 м/л U(IV) и 0,025 м/л Al(III) в 2N $HClO_4$.

при дальнейшем добавлении фтор-иона начинается образование UF_2^{2+} , сопровождающееся уменьшением $1/T_1$.

На основании этого можно сделать вывод, что ступенчатые константы нестойкости фторидных комплексов U(IV) и Al(III) при принятых авторами условиях проведения опытов можно расположить по мере их возрастания в следующий ряд:

$$K_{UF_3^+} < K_{AlF_2^+} < K_{UF_2^{2+}} < K_{AlF_4^-}$$

$$7 \cdot 10^{-8} \quad 7,4 \cdot 10^{-7} \quad 5,5 \cdot 10^{-6} \quad 9,5 \cdot 10^{-6}$$

Эта последовательность находится в соответствии с опубликованными величинами ступенчатых констант для фторидных комплексов U(IV) [2] и Al(III) [5].

Возможность изучения диамагнитных комплексов при наличии парамагнитных ионов методом протонного резонанса показана в работе А. И. Ривкинда [6].

Поступило в Редакцию 14/XI 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Лукьяничев, Н. С. Николаев. «Атомная энергия», 13, вып. 2, 179 (1962).
- В. М. Вдовенко. Химия урана и трансурановых элементов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 442.

3. K. Gayer, H. Leider. *Canad. J. Chem.*, **35**, 5 (1957).
4. K. Kraus, F. Nelson. *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 372 (1955).

5. К. Е. Клейнер. «Ж. общ. хим.», **20**, 1747 (1950).
6. А. И. Ривкинд. «Ж. неорганич. хим.», **2**, 6, 1263 (1957).

УДК 621.039.553 : 546.831

Влияние внутреннего облучения на декремент затухания в цирконии

П. Л. Грузин, А. Н. Семенухин

Среди разнообразных методов радиационной обработки твердых тел, таких, как облучение нейтронами, α - и β -частицами, γ -лучами, представляет интерес случай, когда нарушения вызываются ядерными частицами, возникающими в самом исследуемом веществе. Это возможно, если в состав исследуемого вещества предварительно ввести радиоактивные элементы, а также в результате ядерных реакций при внешнем облучении. Под действием такого внутреннего облучения вещество вследствие образования в нем различного рода дефектов структуры переходит в термодинамическое неравновесное состояние. Это должно оказывать определенное влияние на такие свойства, как предел текучести, плотность, теплоемкость, электропроводность, а также на фазовые превращения [1].

Изменения свойств твердого тела под действием внутреннего облучения впервые наблюдались на микроаллах, содержащих естественные радиоактивные элементы. В частности, были замечены изменения структуры и оптических свойств [2, 3].

В работе [4] показано, что в полонии и его соединениях в результате α -распада происходит смещение атома. Было также установлено, что под действием внутреннего облучения ускоряются фазовые превращения в соединениях, содержащих полоний или другой радиоактивный элемент.

Внутренним α -облучением, по-видимому, обусловливается особенность поведения структурно-чувствительных свойств делящихся металлов — плутония и урана. У плутония, например, наблюдается гистерезис металлургических и физических свойств, отсутствие воспроизводимости в данных экспериментальной определения ряда физических и механических величин [1]. Многократно наблюдалось также аномальное изменение характеристик прочности урана в интервале температур 20—100°С [5].

Систематических исследований изменения свойств твердого тела под действием внутреннего облучения не проводилось, хотя это и может представлять особый интерес. В связи с этим была предпринята попытка изучить влияние внутреннего облучения α -частицами и атомами отдачи на декремент затухания в цирконии, для чего из оксидного циркония были приготовлены сплавы с 0,5 и 1% урана и 0,02 и 0,04% бора. Сплавы представляли в дуговой печи в атмосфере аргона на медном аноде. Полученные слитки послековки механически обрабатывали и затем отжигали при 700—800°С в вакууме в течение 20 ч. Готовые образцы имели форму цилиндров диаметром 4—5 мм и длиной 90—100 мм. Резонансные частоты f таких образцов лежали в пределах 1300—1600 гц. Внутреннее трение определялось по затуханию свободных изгибных колебаний. Главная особенность установки (рис. 1) — возможность опре-

делять внутреннее трение при низких температурах и малой амплитуде деформации (10^{-8} — 10^{-7}) [6].

Изучалось влияние внутреннего облучения на декремент затухания в сплавах циркония с 0,5 и 1% урана.

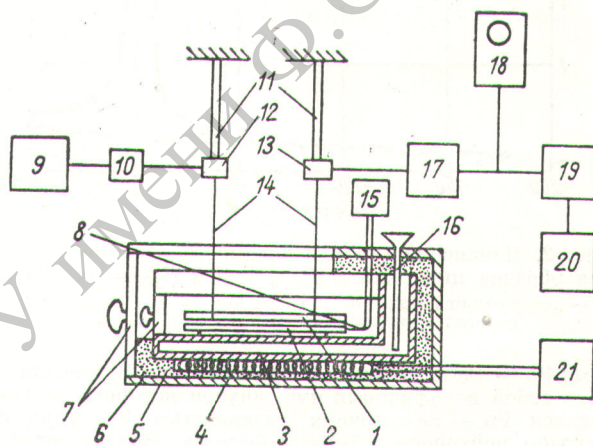


Рис. 1. Схема установки для измерения внутреннего трения:

1 — образец; 2 — контрольный образец; 3 — криостат; 4 — нагреватель; 5 — теплоизоляция; 6 — корпус; 7 — крышки; 8 — терморпара; 9 — звуковой генератор; 10 — тумблер; 11 — амортизаторы; 12 — электродинамик; 13 — пьезокристалл; 14 — подвески; 15 — потенциометр; 16 — воронка; 17 — усилитель; 18 — осциллограф; 19 — дискриминатор; 20 — пересчетное устройство; 21 — автотрансформатор.

При радиоактивном распаде U^{238} испускаются α -частицы с энергией 4,15 Мэв. Эти α -частицы, а также атомы отдачи вызывают нарушения в структуре металла, которые влияют на свойства вещества, в том числе и на внутреннее трение.

Отожженные образцы после измерения внутреннего трения Q^{-1} вместе с контрольным образцом из чистого циркония помещались в жидкий азот, где выдерживались 200—400 ч. После этого снова измерялась величина Q^{-1} . При этом предполагалось, что во время выдержки при температуре жидкого азота происходит накопление дефектов структуры, в то время как при комнатной температуре этот эффект должен быть значительно меньше.

На рис. 2. показано изменение величины Q^{-1} в зависимости от температуры для образца циркония, содержащего 0,5% урана. Как видно из рисунка, в отожженном образце Q^{-1} изменяется монотонно, а после выдержки в жидком азоте появляется острый пик при 7°С.