

Условия осаждения арсената уранила и аммония и некоторые его свойства

М. А. Корнев, Б. В. Невский, З. П. Зорина, Ц. Л. Амбарцумян, Н. Г. Назаренко

Способы получения и свойства различных арсенатов описаны в работах [1—8]. В. Г. Чухланцев и А. К. Шарова установили, что арсенат уранила и аммония по сравнению с арсенатами UO_2KAsO_4 , UO_2NaAsO_4 и UO_2LiAsO_4 имеет меньшее произведение растворимости и меньшую растворимость в слабых растворах минеральных кислот ($pH \approx 2,0 \div 3,0$). Кроме того, ими была определена растворимость и других арсенатов.

В нашей работе изучались условия осаждения арсената уранила и аммония и его некоторые физические и химические свойства. Исследуемый нами арсенат уранила и аммония осаждался по следующей методике. К раствору азотнокислого уранила, подкисленного серной кислотой до $pH \approx 1$, добавляли раствор двухзамещенного арсената натрия, после чего арсенат уранила осаждали аммиаком. Опыты проводили в термостате. Влияние температуры на процесс осаждения арсената уранила и аммония исследовалось в области температур $20-80^\circ C$. Содержание урана, мышьяка и азота в осадках и растворах определяли химическими анализами.

Рентгенограммы получены на УРС-55 в камерах диаметром 57,3 мм. Условия съемки: Fe — излучение без фильтра; $U = 24 кэ$; $I = 12 ма$. Относительная интенсивность линий на рентгенограммах оценивалась по десятибалльной шкале. Термограмма была записана на полярографе ПА-1; термопара платино-платинородиевая; скорость нагревания 100° в минуту; инертное вещество — прокаленная окись алюминия.

В результате проведенных экспериментов установлено, что из раствора азотнокислого уранила, содержащего 0,5 г/л урана, при температуре $20^\circ C$ и отношении мышьяка и урана, близком к стехиометрическому, осадок арсената уранила и аммония начинает появляться при $pH \approx 1,5$. При pH раствора, равном

1,5—1,9, осаждается до 90% урана. С последующим повышением pH раствора постепенно увеличивается

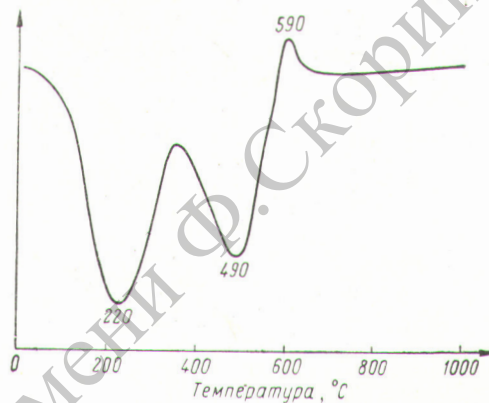


Рис. 1. Термограмма арсената уранила и аммония.

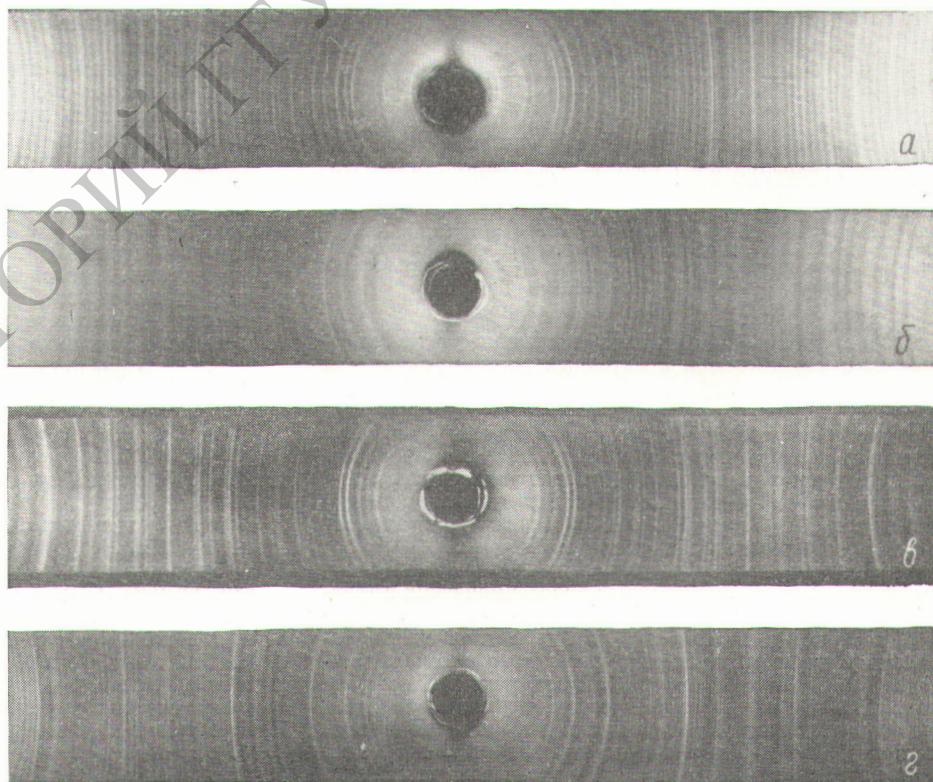


Рис. 2. Рентгенограммы арсената уранила и аммония:

а — воздушно-сухой; б, в, г — нагретый до $300, 800,$ и $1000^\circ C$ соответственно.

степень осаждения и при $\text{pH} \approx 2,7$ содержание урана в маточном растворе составляет $0,003 \text{ г/л}$. При повышении концентрации урана в растворе от $0,125$ до 2 г/л значение pH , при котором начинает образовываться осадок, снижается с $2,3$ до $0,7$.

Изучение кинетики осаждения арсената уранила и аммония при значении $\text{pH} = 2,5$ позволило установить, что основное количество урана осаждается в процессе нейтрализации аммиаком. Через 2 мин после начала осаждения маточные растворы содержали

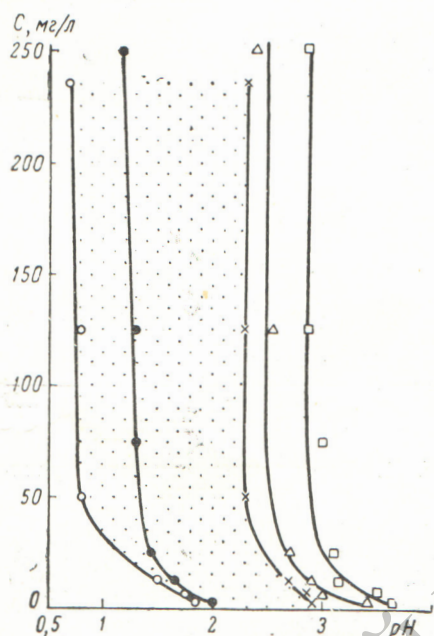


Рис. 3. Образование арсенатов уранила и аммония, двух- и трехвалентного железа и алюминия в зависимости от концентрации металлов и pH раствора:

○ — начало осаждения арсената уранила и аммония; ● — начало осаждения арсената трехвалентного железа; × — конец осаждения арсената уранила и аммония; △ — начало осаждения арсената двухвалентного железа; □ — начало осаждения арсената алюминия.

$0,020 \text{ г/л}$ урана. В дальнейшем осаждение урана замедляется и через 90 мин в маточных растворах остается $0,004 \text{ г/л}$ урана.

Полученный нами арсенат уранила и аммония представляет собой мелкокристаллический порошок лимонно-желтого цвета, обладающий в ультрафиолетовом свете яркой зеленой люминесценцией. Состав арсената уранила и аммония можно представить химической формулой $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Показатель преломления мелкоагрегатных кристаллов $n = 1,598$.

На термограмме арсената уранила и аммония (рис. 1) видны два весьма интенсивных эндотермических эффекта и один экзотермический пик. Первый эндотермический эффект в интервале $100\text{—}300^\circ \text{C}$ связан с дегидратацией соли и образованием безводного арсената уранила и аммония. Второй эндотермический эффект при $400\text{—}500^\circ \text{C}$ соответствует разрушению арсената уранила и аммония с потерей аммиака. Экзотермический пик при 590°C связан с кристаллизацией новой фазы, являющейся, по-видимому, пироарсенатом урана.

Термовесовой анализ показал, что удаление воды при нагревании арсената уранила и аммония начинается при 40°C и заканчивается при 300°C ; при этом выделяется $12,55\%$ воды. Дальнейшее нагревание соли до $500\text{—}800^\circ \text{C}$ приводит к почти полному удалению аммиака. При $900\text{—}1000^\circ \text{C}$ происходит разложение арсената уранила с постепенным удалением мышьяка.

С повышением температуры этот процесс ускоряется. Нагревание арсената уранила и аммония до 1000°C и выдержка при этой температуре приводят к почти полному удалению мышьяка и образованию U_3O_8 .

Рентгенографическое исследование водного арсената уранила и аммония позволило установить, что он кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 7,21 \text{ \AA}$ и $c = 8,85 \text{ \AA}$ (рис. 2, а). При нагревании до 300°C кристаллическая структура соединения не изменяется. Рентгенограмма нагретой соли отличается от исходной большой диффузионностью линий (см. рис. 2, б). Интенсивность люминесценции при этом значительно снижается. Обезвоженный арсенат уранила и аммония желтого цвета.

Удаление воды без разрушения кристаллической решетки и способность обезвоженного соединения регидратироваться свидетельствуют о цеолитном характере воды, содержащейся в гидратированной соли. В интервале температур $500\text{—}800^\circ \text{C}$ арсенат уранила и аммония разрушается. На рентгенограмме арсената, нагретого до 800°C , видно большое количество четких и интенсивных линий (см. рис. 2, в); образующееся при этом вещество (желтого цвета) содержит $58,2\%$ урана и $14,39\%$ мышьяка. Рентгенограмма соединения, образовавшегося при прокаливании арсената до 1000°C , соответствует U_3O_8 (см. рис. 2, г).

В зависимости от содержания урана в растворе (до $0,250 \text{ г/л}$) были определены значения pH растворов, при которых начинают образовываться арсенаты трех- и двухвалентного железа и алюминия. Для арсената уранила и аммония определены значения pH растворов в начале и конце его осаждения. По расположению соответствующих кривых рис. 3 видно, что арсенат уранила и аммония, а также трехвалентного железа соосаждается при близких значениях pH раствора. Это препятствует селективному выделению урана.

Осаждение арсенатов двухвалентного железа и алюминия начинается при больших значениях pH, чем осаждение урана. Кривые, соответствующие началу их осаждения, расположены вне области осаждения урана; следовательно, при наличии в растворе ионов двухвалентного железа и ионов алюминия возможно селективное осаждение урана.

Поступило в Редакцию 13/V 1964 г.

В окончательной редакции 13/I 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Чухланцев. «Ж. неорган. химии», I, № 9 (1959).
2. В. Г. Чухланцев. «Ж. неорган. химии», XI, № 5 (1956).
3. В. Г. Чухланцев, А. К. Шарова. «Ж. неорган. химии», I, № 1 (1956).
4. Kraft. Comptes Rendus, 20, 57 (1938).
5. Puller. Z. analyt. Chem., 10, 41 (1871).
6. А. П. Зефиров, Б. В. Невский, Г. Ф. Иванов. Заводы по переработке урановых руд в капиталистических странах. М., Госатомиздат, 1962.
7. T. Arden. Industr. Chemist, 32, 202 (1956).
8. T. Arden, R. Humphries, J. Lewis. J. Appl. Chem., 8, 151 (1958).