

Главный редактор

М. Д. МИЛЛИОНЩИКОВ

Заместители главного редактора:

Н. А. ВЛАСОВ, Н. А. КОЛОКОЛЬЦОВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. И. АЛИХАНОВ, А. А. БОЧВАР, А. П. ВИНОГРАДОВ, И. Н. ГОЛОВИН,
Н. А. ДОЛЖЕГАЛЬ, А. П. ЗЕФИРОВ, В. Ф. КАЛИНИН, А. К. КРАСИН,
А. Н. ЛЕЙБУНСКИЙ, В. В. МАТВЕЕВ, М. Г. МЕЩЕРЯКОВ, И. П. ПАЛЕЙ,
Д. Л. СИМОНЕНКО, В. И. СМЕРНОВ, В. С. ФУРСОВ, В. Б. ШЕВЧЕНКО.

СОДЕРЖАНИЕ

СТАТЬИ

И. П. Ларский, П. П. Корешков, П. И. Моисейев. Уровни внешнего облучения персонала при работах с различными источниками излучений 463

Г. Б. Усатин. Расчет состава топлива и характеристика быстрого энергетического реактора в установившемся режиме 466

В. И. Гришков, В. А. Афанасьев, Г. А. Сапковский, Р. А. Шугам, И. Н. Соколов, Ю. А. Соловьев. Исследование системы автоматического регулирования атомной энергетической установки с кипящим реактором 469

В. И. Павловский, Л. Л. Финштейн. К выводу уравнения динамики паросодержания в парогенерирующих каналах при кипении перегретой воды 474

Р. Г. Васильков, В. И. Гольдманский, Я. В. Еришманов, О. С. Лукиндин, Б. А. Нименов. Нейтронный выход и потоки тепловых нейтронов в системе сшивки — вода, бомбардируемой протоками высоких энергий 479

А. П. Тугаринов, Г. Е. Ордынец, Р. И. Щенякова, Е. И. Крыськов. Об использовании палладий изотопного состава свинца при изменении уранового региона 483

В. С. Ермеев. Исследование динамики углерода на монокарбиде урана в молибден и полибром 489

А. В. Давыдов, Е. С. Давышин, И. Н. Палей, Г. А. Прибылова. Соединения ионов Pa(V) в растворах галогеноводородов 493

Ю. А. Сахаровский, Я. Д. Бельвинский. Экспериментальное определение значения коэффициента распределения при обменном обмене между жидким амальгамом и водородом 499

И. А. Копан, Л. И. Козаровицкая, И. М. Подгорный, В. А. Рязанов, В. П. Смирнов, А. М. Спектор, Д. А. Франк-Каминский. Нагрев плазмы магнитно-звуковыми волнами 503

Г. В. Яковлевский, Ю. И. Серебряков. Развитие пучков устойчивости пучка электронов в магнитном ускорителе 507

А Н О Т И Ц И И Д Е Н О Н И Р О В А Н Н ы Х С Т А Т Е Й

Г. А. Сапковский, В. П. Гришков, Л. Л. Полтавцева, В. И. Плотинский. Методика исследования устойчивости водо-водяного кипящего реактора 514

В. Б. Дубровский, Ш. Ш. Ибрагимов, М. Я. Екин, А. Р. Тадыгин, Б. К. Пергаменцев. Устойчивость серпентинного б 515

Г. Я. Рязанов, В. С. Дмитриева. Исследования в задаче о быстрых нейтронах в среде с пустым 516

И. А. Иванов, Н. Ф. Прандок. Возможности использования молибдена и вольфрама для оценки относительного распределения изотопов быстрых нейтронов в реакторе 517

Л. Л. Бродер, С. А. Колосовский, в. С. Клыжуров, К. К. Попков, А. А. Сметанин. Прохождение быстрых нейтронов и излучения через прямоуг 517

И. П. Зольников, К. А. Суханова, Б. Л. Двининин. Энергетическое и пространственное распределение обратно рассеянного излучения 518

И. К. Карпенко. Полоидальные волны в минимум среднего магнитного поля в двухзачодном стеллараторе 518

И. К. Карпенко. Возможность существования магнитной ямы в комбинированном поле одного двухзачодного стелларатора 519

М. И. Авраменко, В. С. Кузнецов. К вопросу о расчете фазовой фокусировки итенициных ионных пучков 520

П И С Ъ М А В Р Е Д А К Ц И Ю

Э. А. Стумбур. О некоторых интегральных соотношениях в теории реакторов 522

О. А. Мизлер, А. М. Демидов, Ф. И. Овчинников, Л. И. Голубев, М. А. Сумчаганов. Гамма-спектры теплоносителя реактора первого блока Ново-Воронежской АЭС 524

Г. Г. Завени, И. А. Горак, Н. Т. Скляр, И. А. Тонант. Сечение радиационного захвата быстрых нейтронов изотопами Cu^{63} , Cu^{65} и W^{186} 526

С. Б. Ермагамбетов, Г. Н. Смиренин. Сечение деления Pu^{238} быстрыми нейтронами 527

А. Г. Доббенко, В. Е. Козесов, В. П. Королева, В. А. Толстиков, Ю. Н. Шубин. Сечение радиационного захвата нейтроном с энергией 0,2—3 Мэв ядрами Te^{128} и Te^{130} 529

Л. И. Прохорова, Г. Н. Смиренин, Ю. М. Турчин. Среднее число мгновенных нейтронов при спонтанном делении Pu^{242} 530

236052



РЕПОЗИТОРИЙ ИМЕНА Ф. СКОРИНЫ

карбида урана толщиной 0,3 см с содержанием углерода 4,8 вес. % образование жидкой фазы на молибдене должно наблюдаться при 1700° С через 160 ч и при 1800° С через 80 ч.

Обсуждение полученных данных

Предложенная схема расчета может быть использована для оценки скорости взаимодействия в системе $Me_1C - Me_2$, если отсутствует обменная реакция, а карбидные слои на Me_2 образуются за счет уменьшения углерода в области гомогенности Me_1C . В случае изучения системы $UC - Mo(W)$ расчет справедлив до 1600—1800° С. В первой стадии ($t < t_0$) выполняется параболический закон роста слоя. В интервале $t_0 < t < t_1$ процесс становится затухающим, а при $t > t_1$ начинает образовываться жидкая фаза. Как видно из табл. 2 и 3, толщина слоев на молибдене и вольфраме тем меньше, чем меньше углерода в исходном монокарбиде урана. Однако использование монокарбида урана с меньшим содержанием углерода сокращает время t_1 .

Наибольшая ошибка, возникающая при расчетах, связана с определением коэффициентов диффузии и концентрации C_{ij} (см. рис. 1). В работе [9] указывается, что в области гомогенности карбида Mo_2C коэффициент диффузии может изменяться на порядок. Поэтому перенесение данных, полученных при реакционной диффузии в системе $C - Me$, где реализуется вся область гомогенности, на систему $Me_1C - Me_2$, когда возникает не вся область гомогенности, в общем случае приводит к завышению вычисленных значений. Кроме того, другая трудность связана с определением концентрации C_{11} в UC на границе контакта с металлом. В настоящей работе в качестве C_{11} принималось значение концентрации углерода на нижнем пределе области гомогенности UC , что также могло

привести к некоторому завышению вычисленных данных. Однако сравнение с экспериментальными значениями показывает, что эти эффекты лежат в пределах экспериментальных ошибок, хотя при 1000—1180° С заметно некоторое завышение вычисленных толщин слоев, образующихся на молибдене.

В заключение автор выражает глубокую признательность профессору П. Л. Грузину, А. С. Панову, Б. Ф. Ушакову и Е. В. Фивейскому за помощь в получении экспериментальных результатов и обсуждение полученных данных.

Поступила в Редакцию 12/X 1967 г.
В окончательной редакции 8/II 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Еремеев и др. Proceedings of the Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials. V. II. Vienna, IAEA, 1966, p. 161.
2. L. Eberle et al. Ber. Dtsch. keram. Ges., 43, 146 (1966).
3. А. И. Евстихин и др. В сб. «Металлургия и металлостроение чистых металлов». Под ред. В. С. Емельянова. Т. V. М., Metallurgizdat, 1966, стр. 99.
4. A. Weinberg, L. Yang. Advanced Energy Conversion, 3, 401 (1963).
5. S. Katz. J. Nucl. Materials, 6, 172 (1962).
6. E. Storms. Proceedings of the Symposium on Thermodynamics with Emphasis on Nuclear Materials. V. I. Vienna, IAEA, 1966, p. 309.
7. W. Chubb et al. ВМI-1551, 1961.
8. В. С. Еремеев. «Физ. металлов и металлостроение», 23, 240 (1967).
9. В. Зайт. Диффузия в металлах и сплавах. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
10. Г. В. Самсонов. Тугоплавкие соединения. М., Гостехиздат, 1963.
11. Г. С. Креймер, Л. Д. Эфрос, Е. А. Воронкова. ЖТФ, 22, 859 (1952).
12. Г. В. Самсонов, А. П. Эпик. Покртия из тугоплавких соединений. М., Metallurgizdat, 1964.
13. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. М., Metallurgizdat, 1962.

Состояние ионов Pa(V) в растворах галоидоводородных кислот

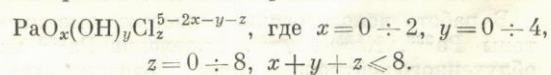
А. В. ДАВЫДОВ, Е. С. ПАЛЬШИН, П. Н. ПАЛЕЙ, Г. А. ПРИБЫЛОВА

УДК 546.796

В настоящее время достаточно хорошо изучено состояние ионов Pa(V) в солянокислых и в меньшей степени — во фторидных растворах (см. работы [1, 2]).

Данные о состоянии ионов этого элемента в растворах HBr и HI в литературе отсутствуют.

В солянокислых растворах протактиний образует в зависимости от концентрации кислоты различные катионные и анионные формы, состав которых может быть представлен в общем виде



Часто в растворах одновременно существуют катионные, анионные и даже нейтральные комплексные формы протактиния.

Во фторидных растворах обнаружены комплексные анионы PaF_8^{3-} , PaF_7^{2-} , PaF_6^- и другие ионы [2]. Следует отметить некоторые особенности поведения ионов Pa(V) во фторидных растворах, отличающегося от поведения в растворах других галоидоводородных кислот. Фторидные комплексные анионы Pa(V) практически не экстрагируются органическими растворителями (спиртами, кетонами) по «оксониевому» механизму [3, 4]. Протактиний сорбируется анионитами из растворов HF с достаточно высокими коэффициентами распределения только при небольших концентрациях кислоты ($< 2M$ HF); увеличение концентрации HF резко снижает поглощение и затем приводит к полной десорбции протактиния с анионитов [5]. Следует отметить также, что протактиний не сорбируется анионитами из смешанных растворов 0,1–1,0 M HF и 9 M HCl, в то время как из чистой 9 M HCl он количественно поглощается анионитом [6, 7]. Приведенные выше факты не получили пока удовлетворительного объяснения. Существует предположение, что с увеличением концентрации HF и H^+ -ионов заряд фторидных анионов протактиния уменьшается ($\text{PaF}_7^{2-} \rightarrow \text{PaF}_6^- + \text{F}^-$) вследствие снижения концентрации ионов F^- в растворе за счет связывания их в недиссоциированные молекулы H_2F_2 [8]. Однако уменьшение заряда фторидных анионных комплексов не может являться причиной отсутствия экстракции и сорбции протактиния в указанных выше условиях.

Настоящая работа посвящена изучению комплексобразования Pa(V) с галогенид-ионами, причем особое внимание уделено состоянию ионов Pa(V) в растворах бромистоводородной и иодистоводородной кислот. Проведено также сопоставление поведения ионов Pa(V), Nb(V) и Zr(IV) — элементов с близкими химическими свойствами.

В качестве методов исследования систем Pa(V) — галоидоводородные кислоты были выбраны экстракция с применением в качестве экстрагента хлорида тетрафенилфосфония, ионный обмен и электрофорез на бумаге.

Эксперимент

В работе использованы радиоактивные изотопы Pa^{233} , Nb^{95} и Zr^{95} . Выделение Pa^{233} из облученного нейтронами тория проводили мето-

дом анионного обмена в растворах HCl [9]. Pa^{233} из солянокислых растворов переводился в среду HF, HBr и HI многократным упариванием с концентрированными растворами этих кислот. Гамма-активность образцов измерялась на сцинтилляционной гамма-установке с кристаллом NaJ.

Применявшиеся галоидоводородные кислоты имели квалификацию «чистые». Иодистоводородную кислоту предварительно очищали от йода путем сорбции последнего на анионите АВ-17.

Хлорид тетрафенилфосфония марки «чистый» очищали растворением 50 г реагента в 500 мл воды и последующим высаливанием его из раствора путем добавления 150 г NaCl. Высушенный при комнатной температуре реагент использовался для приготовления 0,05 M растворов в хлороформе.

Экстракция Pa^{233} , Nb^{95} и Zr^{95} хлоридом тетрафенилфосфония. Экстракцию Pa^{233} , Nb^{95} и Zr^{95} раствором хлорида тетрафенилфосфония проводили в стеклянных пробирках с притертыми пробками. При экстракции из фторидных растворов использованы полиэтиленовые пробирки. Объемы водной и органической фаз составляли по 2 мл. Предварительные опыты показали, что равновесие при экстракции устанавливается в течение 1 мин. Время экстракции в последующих опытах составляло 2 мин, время отстаивания фаз — 15–20 мин.

Данные по экстракции индикаторных количеств Pa^{233} , Nb^{95} и Zr^{95} из растворов галоидоводородных кислот представлены на рис. 1. Коэффициенты распределения E протактиния при экстракции из растворов HF имеют очень небольшие значения (см. рис. 1, а): в изученном интервале концентрации кислоты (0,5–20 M) протактиний практически полностью остается в водной фазе. Экстракция Pa^{233} из 1 M раствора NH_4F в интервале $\text{pH} = 2 \div 6$ также весьма мала: 0,3–1%.

В солянокислых растворах экстракция Pa^{233} сильно возрастает при увеличении концентрации кислот (см. рис. 1, б). В 8 M HCl коэффициент распределения достигает величины 200 и при дальнейшем увеличении концентрации HCl изменяется в небольшой степени (в 11 M HCl $E = 250$).

Протактиний экстрагируется также с достаточно высокими коэффициентами распределения из растворов HBr и HI, причем экстракция практически не зависит от концентрации кислоты в интервале концентраций 1–6 M HBr и 1–4 M HI (см. рис. 1, в, г). Величины коэффициентов распределения при экстракции Pa^{233}

Рис. 1. Экстракция Pa^{233} , Nb^{95} и Zr^{95} 0,05 M раствором хлорида тетрафенилфосфония из растворов галогеноводородных кислот:

a — HF; б — HCl; в — HBr; з — HJ; 1 — Pa^{233} ; 2 — Zr^{95} ; 3 — Nb^{95} .

из растворов HBr и HJ близки к значениям E при извлечении элемента из 6 M раствора HCl.

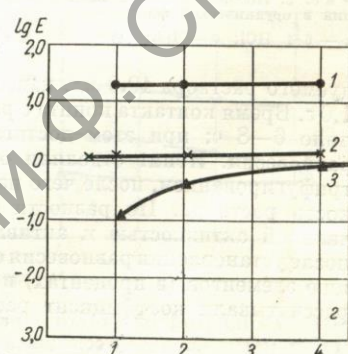
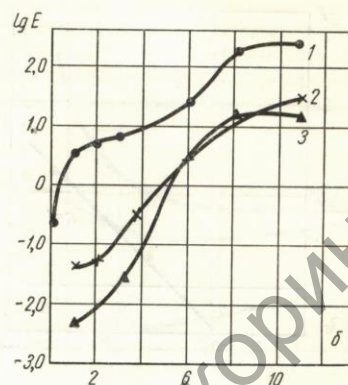
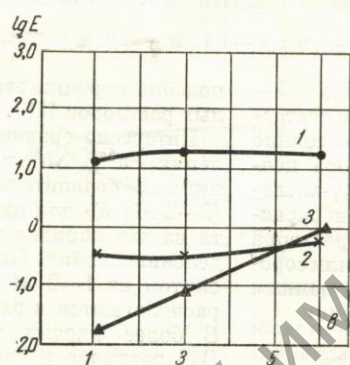
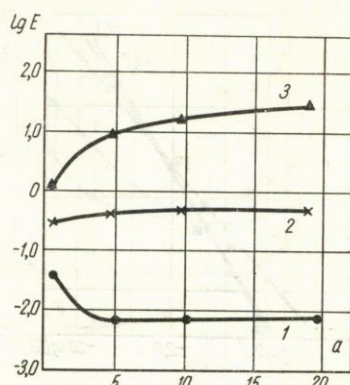
Было изучено также влияние концентрации бромид- и иодид-ионов на экстракцию Pa^{233} при постоянной кислотности раствора (табл. 1).

С целью определения заряда экстрагирующихся анионных комплексов протактиния нами была определена логарифмическая зависимость коэффициента распределения от концентрации реагента — хлорида тетрафенилфосфония при экстракции из растворов HCl, HBr и HJ (рис. 2). Ниже приведены тангенты угла наклона соответствующих прямых:

6M HCl — 1,0; 1M HBr — 1,2; 3M HBr — 1,5;
6M HBr — 1,6; 1M HJ — 1,4; 2M HJ — 0,75;
4M HJ — 0,7.

Ниобий в отличие от протактиния экстрагируется хлоридом тетрафенилфосфония из растворов HF со сравнительно высокими коэффициентами распределения, а из растворов HCl, HBr и HJ — в меньшей степени, чем протактиний (см. рис. 1).

Цирконий по способности экстрагироваться из растворов галогеноводородных кислот занимает промежуточное положение между протактинием и ниобием. Следует отметить, что экстракция Zr^{95} из HF, HBr и HJ, подобно экстракции Pa^{233} из этих растворов, мало зависит от концентрации кислоты, и только в солянокислых растворах концентрация кислоты



Данные опытов по экстракции Pa^{233} хлоридом тетрафенилфосфония из растворов HBr и HJ Таблица 1

Концентрация кислоты	Общая концентрация галогенид-иона, г-ион/л	Концентрация реагента в органической фазе, моль/л	Коэффициент распределения
1 M HBr	1	0,005	0,62
	2	0,005	1,08
	3	0,005	1,45
2 M HJ	2	0,001	0,64
	3	0,001	0,64
	3,5	0,001	0,69

оказывает существенное влияние на величину коэффициента распределения.

Сорбция Pa^{233} , Nb^{95} и Zr^{95} ионами из растворов HBr и HJ. Сорбция протактиния, ниобия и циркония катионитом дауэкс-50 (200—400 меш.) и анионитом АВ-17 (50—100 меш.) изучалась в статических условиях. Объем иссле-

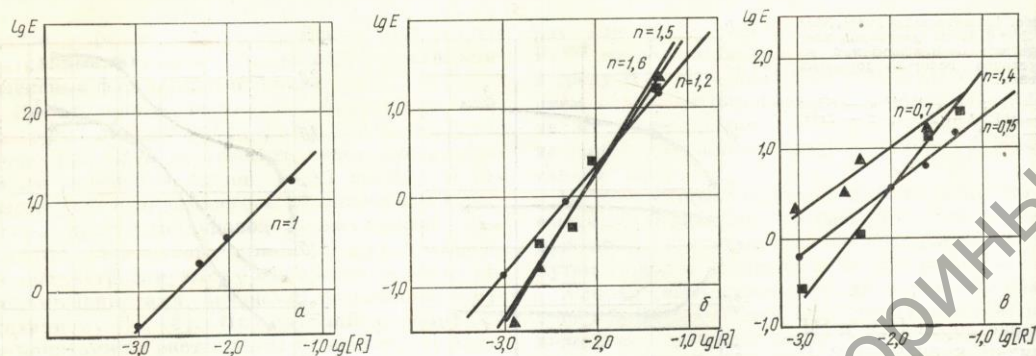


Рис. 2. Логарифмическая зависимость коэффициента распределения Pa^{233} от концентрации хлорида тетрафосфорной в органической фазе: а — 6 M HCl; б — HBr (● — 1 M; ▲ — 3 M; ■ — 6 M); в — HJ (■ — 1 M; ● — 2 M; ▲ — 4 M).

дуюемого раствора 10,0 мл, навеска ионита 0,5—1,0 г. Время контакта ионита с раствором составляло 6—8 ч; при этом достигалось состояние равновесия. Ионит отделяли от раствора центрифугированием, после чего измеряли γ -активность раствора. По разности между первоначальной активностью и активностью раствора после установления равновесия определяли сорбцию элементов (в процентах) и по этим данным рассчитывали коэффициент распределения

$$K_d = \frac{\% \text{ сорбции}}{100\% \text{ сорбции}} \cdot \frac{v}{m},$$

где v — объем раствора, мл; m — навеска ионита, г.

Исследовалась сорбция указанных выше элементов ионитами только из растворов HBr и HJ, так как данные по сорбции протактиния и других элементов из фторидных и солянокислых растворов имеются в литературе [5, 10]. Полученные нами результаты представлены на рис. 3.

Коэффициенты распределения Pa^{233} , Nb^{95} и Zr^{95} при сорбции катионитом из бромидных растворов близки к величинам K_d при сорбции из растворов HJ (см. рис. 3, а, б). С увеличением концентрации кислот HBr до 4—5 M и HJ до 2 M коэффициенты распределения Pa^{233} и Zr^{95} сильно уменьшаются; при дальнейшем росте кислотности происходит небольшое возрастание значений K_d . Для сорбции ниобия катионитом характерно монотонное возрастание коэффициента распределения с увеличением концентрации кислоты. Следует отметить, что сорбция протактиния, ниобия и циркония катионитом из растворов HBr и HJ в общих чертах

подобна сорбции этих элементов из солянокислых растворов [11].

Интересно сравнить коэффициенты распределения Pa^{233} , Nb^{95} и Zr^{95} при сорбции на катионите. В сравнительно слабых растворах (1—2 M) K_d для циркония и протактиния почти на два порядка выше коэффициента распределения ниобия. По своей сорбируемости катионитом из 1—2 M растворов кислот элементы располагаются в ряд: $\text{Zr(IV)} > \text{Pa(V)} > \text{Nb(V)}$. В более кислых растворах (7 M HBr, 4 M HJ) различие в коэффициентах распределения Pa(V) , Nb(V) и Zr(IV) уменьшается.

На рис. 3, в, г приведены данные по сорбции Pa(V) , Nb(V) и Zr(IV) анионитом. В растворах HBr при возрастании концентрации кислоты наблюдается небольшое увеличение K_d для протактиния и слабое уменьшение его для ниобия.

В растворах HJ происходит уменьшение K_d для Pa(V) и Nb(V) с ростом кислотности раствора. Коэффициенты распределения Zr(IV) как в HBr, так и в HJ уменьшаются с ростом концентрации кислоты. По способности сорбироваться анионитом из концентрированных растворов HBr и HJ элементы располагаются в ряд: $\text{Pa(V)} > \text{Nb(V)} \geq \text{Zr(IV)}$.

Электрофорез ионов Pa(V) на бумаге. Метод электрофореза на бумаге нашел применение для отделения Pa(V) от других элементов и изучения состояния ионов Pa(V) в растворе. Однако следует отметить, что вследствие высокой сорбции протактиния бумагой этот метод эффективен только в случае образования прочных анионных комплексов протактиния.

Электромиграция Pa^{233} на бумаге исследовалась на установке из плексигласа, подобной

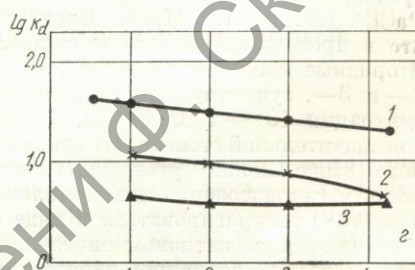
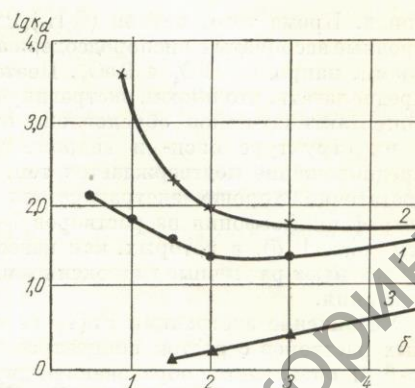
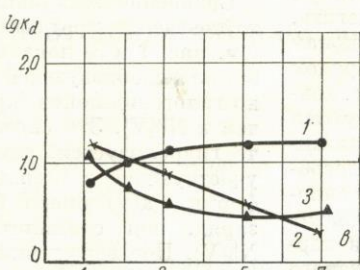
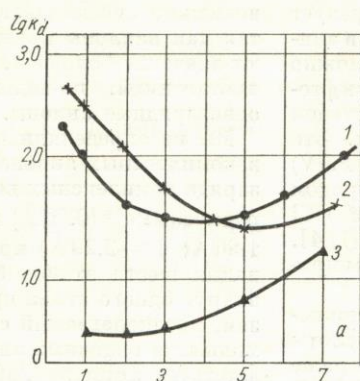
Рис. 3. Сорбция Pa^{233} , Nb^{95} и Zr^{90} катионитом дауэкс-50 (а, б) и анионитом АВ-17 (в, г) из растворов HBr и HJ :

а, в — HBr ; б, г — HJ ; 1 — Pa^{233} ; 2 — Zr^{90} ; 3 — Nb^{95} .

описанной в работе [12]. Опыты проводили следующим образом. В центр полосы хроматографической бумаги длиной 29 см и шириной 2 см, предварительно смоченной исследуемым раствором, помещали каплю раствора Pa^{233} в кислоте, затем накрывали ее пластинкой и включали ток (батарея БАС-7-80-9). По окончании эксперимента бумажную полосу высушивали, разрезали на части длиной 1 см и измеряли их активность. На основании полученных данных были построены электрофореграммы. В табл. 2 приведены результаты отдельных опытов по электромиграции Pa^{233} на бумаге в растворах галоидоводородных кислот. Воспроизводимость характера электромиграции проверялась повторными экспериментами с переменной полярности электродов. Миграция ионов Pa(V) в анодную

Данные опытов по электромиграции Pa^{233} на бумаге Таблица 2

Среда	Сила тока, ма	Напряжение, в	Продолжительность опыта, ч	Расположение максимума на электрофореграмме, см
1 M HF	20	170	2,5	+5
10 M HF	100	150	3,5	+9
20 M HF	125	160	1,5	+8
1 M NH_4F (рН = 6)	27	160	2	+1
8 M HCl	100	72	2	+4
8 M HCl + 0,1 M HF	50	125	4	+8
1 M HBr	90	125	4	-1
3 M HBr	95	125	5	+1
5 M HBr	70	125	6,5	+1
2 M HJ	150	150	1,75	0
4 M HJ	85	260	5	+1



Концентрация кислоты, M

область наблюдалась только во фторидных и солянокислых растворах. В растворах HBr и HJ протактиний оставался практически на месте старта.

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы и предположения о природе ионов Pa(V) в растворах галоидоводородных кислот.

В растворах HF Pa(V) образует прочные фторидные комплексные анионы в широком диапазоне концентраций кислоты, которые, однако, не экстрагируются в виде ионных ассоциатов с органическим катионом $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$. Мы не наблюдали уменьшения электромиграции Pa^{233} на бумаге с увеличением концентрации HF (1—20 M) и H^+ -ионов (до 8 M) в растворе. Это дает основание полагать, что заряд фторидных анионов Pa(V) в этих условиях, по-видимому, не уменьшается. Поэтому представляется сомнительным, что H_2PaF_7 является слабодиссоциирующей кислотой. Плохую экстрагируемость Pa(V) из фторидных растворов хлоридом тетрафенилфосфония можно объяснить, по-видимому, большой гидрофильностью фторопротактинат-

ионов. Кроме того, катион $(C_6H_5)_4P^+$ образует прочные ассоциаты с кислородсодержащими анионами, например ClO_4^- и ReO_4^- . Поэтому можно предполагать, что плохая экстрагируемость фторпротактинат-ионов обусловлена отсутствием в их структуре окси- и гидроксигрупп. Это предположение подтверждается тем, что Pa(V) достаточно хорошо экстрагируется хлоридом тетрафенилфосфония из растворов 1—6 M HCl (см. рис. 1, б), в которых, как известно [1, 4], существуют различные гидроксикомплексы протактиния.

Увеличение экстракции Pa(V) из солянокислых растворов с ростом концентрации кислоты > 6 M объясняется образованием двух- и даже трехзарядных анионов состава $PaOCl_2^-$, $PaCl_7^-$, $PaCl_8^{3-}$ (см. работы [1, 4]). Следует отметить, что в противоположность хлоридным анионам фторидные комплексные ионы Pa(V) с зарядом 2— и 3—, существующие в растворе при концентрации 10^{-4} — 1 M F⁻ [2], экстрагируются в незначительной степени. На основании сказанного выше можно утверждать, что способность у галогенидсодержащих комплексных анионов Pa(V) экстрагироваться в виде ассоциатов с органическим катионом определяется в первую очередь не величиной заряда комплексного аниона, а его природой.

Протактиний не образует прочных бромидных и иодидных анионных комплексов, подобных фторидным комплексам. Это подтверждается данными по ионному обмену и электромиграции Pa^{233} на бумаге в растворах HBr и HI (см. выше). Тем не менее протактиний экстрагируется хлоридом тетрафенилфосфония из растворов HBr и HI с достаточно хорошими коэффициентами распределения, причем экстракция практически не зависит от концентрации кислоты. Очевидно, это обусловлено малой полярностью образующихся ассоциатов (большой катион — большой анион), которые должны извлекаться в органическую фазу лучше соответствующих ассоциатов хлоридных и фторидных комплексов.

Нами были определены заряды комплексных анионов протактиния, экстрагирующихся из растворов HCl, HBr и HI, по наклону кривых $\lg E = f(\lg [R])$, где $[R]$ — концентрация реагента в молях на литр (см. рис. 2). Из 6 M раствора HCl экстрагируется анион с зарядом 1—, что согласуется с данными других авторов [1, 3, 4, 13].

Из раствора 1 M HBr протактиний экстрагируется в виде аниона с зарядом 1—, в растворах 3 и 6 M HBr кроме однозарядного аниона

возможно существование иона с зарядом 2—, так как наклоны кривых $\lg E = f(\lg [R])$ имеют значение больше 1. В растворах 1—4 M HI протактиний, по-видимому, образует только однозарядные анионы.

Мы не определяли число аддендов Br⁻ и I⁻ в комплексных анионах. Однако при величине заряда комплексных ионов и значениях ионных радиусов Pa⁵⁺ (0,90 Å) и галогенид-ионов (Br⁻ — 1,96 Å; I⁻ — 2,20 Å) вряд ли возможна координация шести атомов брома (и особенно иода) вокруг одного атома протактиния. Таким образом, предполагаемый состав однозарядных бромидных и иодидных анионов протактиния соответствует формуле $PaO_x(OH)_yA_{6-2x-y}$.

Сравнение экстракционного и ионообменного поведения протактиния, ниобия и циркония (см. рис. 1 и 3) показывает, что Pa(V) по своей комплексообразующей способности относительно галогенид-ионов (кроме F⁻) ближе к Zr(IV), чем к Nb(V). Это связано с тем, что Nb(V) легче гидролизует, чем Pa(V), вследствие чего участвующие в комплексообразовании ионные формы Pa(V) имеют больший положительный заряд, чем соответствующие ионные формы Nb(V). Подтверждением этому может служить, например, тот факт, что Nb(V) сорбируется как катионитом, так и анионитом из растворов HBr и HI в очень малой степени, в то время как сорбция Pa(V) катионитом дауэкс-50 приближается по величине к сорбции Zr(IV), существующего в кислых растворах в виде катиона Zr^{4+} . Кроме того, известно, что в 1—3 M HClO₄ протактиний образует двухзарядный катион [1], в то время как для ниобия существование такого катиона не установлено [11, 14].

Реакции комплексообразования Pa(V) и Nb(V) во фторидных растворах отличаются от реакций, протекающих в растворах других галогеноводородных кислот, вследствие того, что указанные элементы образуют с фторид-ионами более прочные комплексы, чем с аддендами O²⁻ и OH⁻, и процессы гидролиза и полимеризации, по-видимому, не оказывают существенного влияния на образование комплексов в системе Pa(V) — F или Nb(V) — F. Имеющихся в литературе и полученных нами данные недостаточно, чтобы провести сравнительную оценку прочности фторидных комплексов Pa(V) и Nb(V), однако, исходя из общих представлений о комплексообразовании, можно полагать, что ниобий образует все-таки более прочные фторидные комплексы, чем протактиний.

Поступила в Редакцию 22/V 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Guillaumont. Rev. chim. minerale, 3, 339 (1966).
2. R. Guillaumont, C. Miranda, Ibid., p. 861.
3. A. Casey, A. Maddock. J. Inorg. and Nucl. Chem., 10, 289 (1959).
4. Е. С. Пальшин, Б. Ф. Мясоедов, А. В. Давыдов. Аналитическая химия протактиния. М., «Наука», 1968, стр. 36.
5. A. Chetham-Strode, O. Keller. Physico-chimie du protactinium. Pub. No. 154. Centre nat. de la recherche scient. Paris, 1966, p. 189.
6. K. Kraus, G. Moore, F. Nelson. J. Amer. Chem. Soc., 78, 2692 (1956).
7. K. Kraus, G. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1383 (1955).
8. P. Guillot. См. [5], p. 239.
9. Б. Я. Мясоедов, Е. С. Пальшин. «Ж. аналит. химии», 18, 596 (1963).
10. И. М. Гибало. Аналитическая химия ниобия и тантала. М. «Наука», 1967.
11. F. Nelson, T. Murase, K. Kraus. J. Chromatograph., 13, 503 (1964).
12. J. Vernois. J. Chromatograph., 2, 155 (1959).
13. H. Scherff, G. Hermann. Radiochim. acta, 6, 53 (1966).
14. J. Kanzelmeyer, J. Rayan, H. Fred. J. Amer. Chem. Soc., 78, 3020 (1956).

Экспериментальное определение величины коэффициента разделения при изотопном обмене между жидким аммиаком и водородом

Ю. А. САХАРОВСКИЙ, Я. Д. ЗЕЛЬВЕНСКИЙ

УДК 621.039.3

Реакция изотопного обмена между жидким аммиаком и водородом $(\text{NH}_3)_\text{ж} + \text{HD} \rightleftharpoons (\text{NH}_2\text{D})_\text{ж} + \text{H}_2$ представляет большой интерес для использования в промышленном производстве тяжелой воды по двухтемпературной схеме. Основные результаты экспериментальных исследований, опубликованные до 1964 г., приведены в обзоре [1]. В последние годы за рубежом эти работы продолжались на стадии промышленных испытаний [2, 3]. Во Франции в настоящее время строится завод по производству тяжелой воды, на котором в качестве рабочих веществ будут использованы жидкий аммиак и водород [4].

Одной из основных характеристик процесса разделения является коэффициент разделения α . При осуществлении процесса по двухтемпературной схеме решающее значение имеет зависимость α от температуры. Эта зависимость для рассматриваемой системы описывается уравнением [5]

$$\lg \alpha = \frac{237}{T} - 0,2428, \quad (1)$$

которое получено расчетным путем и лишь недавно проверено экспериментально [6]. Уравнение (1) выведено для области малых концентраций дейтерия и не учитывает наличия молекул, содержащих более одного атома дейтерия в аммиаке, число которых увеличивается с ростом общей концентрации тяжелого изотопа.

Цель настоящей работы — экспериментально изучить зависимость коэффициента разделения от температуры и изотопной концентрации обменивающихся фаз. Измерения охватывали широкий интервал температур от -70 до $+100^\circ\text{C}$ и давлений от $0,5$ до 150 атм.

Для определения коэффициента разделения применялся метод непосредственного измерения соответствующих равновесных фаз. Схема установки, на которой выполнены измерения, приведена на рис. 1. Опыты при повышенных давлениях (до 150 атм) проводились в стальном реакторе с падающей электромагнитной мешалкой (рис. 2). Частота падения мешалки задавалась с помощью реле времени и регистрировалась электромагнитным счетчиком. Опыты при давлении меньше атмосферного проводились в стеклянном реакторе с вращающейся магнитной мешалкой.

Для опытов использовали обогащенный дейтерием аммиак и водород природного изотопного состава. Аммиак предварительно осушали металлическим калием и дважды перегоняли. Водород очищали от азота и кислорода сорбцией на цеолите при температуре жидкого азота.

Чистоту газа контролировали путем сравнения теплопроводностей очищенного газа и газа, пропущенного через палладиевую мембрану. Чтобы ускорить установление равновесия, в аммиаке растворяли амид калия, являющийся катализатором реакции изотопного обмена. Выбиралось такое соотношение жидкой и газовой фаз, чтобы изменением изотопного состава жидкой фазы можно было пренебречь.