

18. Б. Я. Пинес. Лекции по структурному анализу. Харьков, Изд-во Харьковского государственного университета, 1958.
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теория упругости. М., «Наука», 1965.
20. R. Andree et al. Экспресс-информация. «Атомная энергия», № 21, 2 (1964).
21. Дж. Динс, Дж. Виниард. Радиационные эффекты в твердых телах. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
22. Г. С. Жданов. Физика твердого тела. М., Изд-во МГУ, 1961, стр. 447.
23. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
24. В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. Микротвердость металлов. М., Metallurgizdat, 1962, стр. 206.
25. Б. И. Смирнов, В. Д. Ярошевич. В сб. «Физическая природа хрупкого разрушения металлов». Киев, «Наукова думка», 1965, стр. 6.
26. Г. В. Самсонов и др. В сб. «Вопросы теории и применения редкоземельных металлов». М., «Наука», 1964, стр. 180.
27. Д. Мак Лин. Механические свойства металлов. М., Metallurgizdat, 1965, стр. 33.

Взаимодействие четырехвалентного урана с хлоридно-фторидным расплавом NaCl-KCl-NaF

М. В. СМЕРНОВ, А. П. КОРИУШИН, В. Е. КОМАРОВ

УДК 541.438:661.879

Методом измерения окислительно-восстановительного потенциала U(III)/U(IV) исследовано взаимодействие четырехвалентного урана с хлоридно-фторидным расплавом. Измерения проведены в среде расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, содержащей 3 вес. % U и 8,0—18,5 вес. % NaF, в интервале 973—1123° K.

Установлено, что U⁴⁺ в расплаве исследуемого состава образует фторидный комплекс UF₅²⁻. Найдено выражение для температурной зависимости константы неустойчивости этого комплекса в расплаве NaCl-KCl-NaF:

$$\lg K = 0,95 - \frac{16\,200}{T} \pm 0,25.$$

Один из способов получения металлического урана — электролиз хлоридно-фторидных расплавов, содержащих четырехвалентный уран [1, 2]. Кроме того, такого типа растворы могут быть использованы для получения кристаллической двуокиси урана [3]. Однако отсутствие сведений о термодинамике взаимодействия четырехвалентного урана с расплавленными фторидно-хлоридными смесями потребовало специального изучения этого вопроса.

Ранее исследовалось равновесие между металлическим ураном и содержащим ионы урана расплавом NaCl — KCl — NaF [4]. Установлено, что в равновесии с металлом находится в основном трехвалентный уран, который при избытке анионов фтора образует фторидные комплексы UF₅²⁻, причем константа неустойчивости этого комплекса описывается равенством

$$\lg K_1 = 0,84 - \frac{9800}{T} \pm 0,04. \quad (1)$$

Используя эти данные и результаты определения окислительно-восстановительного потенциала в хлоридном расплаве NaCl — KCl [5],

можно найти состав фторидного комплекса четырехвалентного урана и его константу неустойчивости в расплаве NaCl — KCl — NaF. Для этого необходимо измерить окислительно-восстановительный потенциал системы U(III)/U(IV) в указанном расплаве при различных температурах, концентрациях ионов фтора и определенном содержании урана.

Действительно, формула Нернста для redox-потенциала U(III)/U(IV) в хлоридном солевом расплаве NaCl — KCl имеет вид

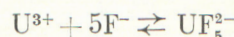
$$E = E_{U^{3+}/U^{4+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[U^{4+}]}{[U^{3+}]}, \quad (2)$$

где

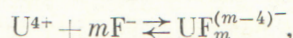
$$E_{U^{3+}/U^{4+}}^0 = -1,906 + 4,87 \cdot 10^{-4}T; \quad (3)$$

[U⁴⁺], [U³⁺] — мольно-долевые концентрации четырех- и трехвалентного урана.

Если в систему ввести анионы фтора, то следует ожидать реакции комплексообразования



и



где *m* — число ионов фтора, связанных во фторидный комплекс четырехвалентным ураном.

Константы неустойчивости образующихся комплексов соответственно равны

$$K_1 = \frac{[U^{3+}][F^-]^5}{[UF_5^{2-}]}, \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[U^{4+}][F^-]^m}{[UF_m^{(m-4)-}]}, \quad (5)$$

где [UF₅²⁻], [UF_{*m*}^{(*m*-4)-}] — мольно-долевые концентрации трех- и четырехвалентного урана,

вошедшего в комплексные соединения; $[F^-]$ — мольно-долевая концентрация свободных, т. е. не связанных в комплексы, ионов фтора.

Подставив концентрации не вошедшего в комплексные соединения урана из равенств (4) и (5) в уравнение (2), получим выражение для окислительно-восстановительного потенциала в хлоридно-фторидных расплавах:

$$E = E_{U^{3+}/U^{4+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_2}{K_1} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[UF_m^{(m-4)}^-]}{[UF_2^-]} - (m-5) \frac{RT}{F} \ln [F^-]. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что при постоянной температуре и определенном содержании урана с фиксированным отношением окисленной формы к восстановленной redox — потенциал системы будет определяться только концентрацией свободных анионов фтора. Тогда уравнение (6) запишем в виде

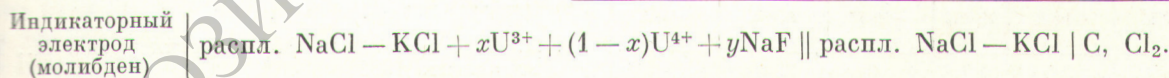
$$E = \text{const} - (m-5) \frac{RT}{F} \ln [F^-], \quad (7)$$

причем по величине предлогарифмического коэффициента можно непосредственно получить значение m . Зная число m и используя соотношения (1) и (3), по уравнению (6) легко найти температурную зависимость для константы неустойчивости фторидного комплекса четырехвалентного урана.

Ниже излагаются результаты проведенных измерений в интервале 973—1123° К для расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, содержащей 3 вес. % U и 8,0—18,5 вес. % NaF.

Экспериментальная часть

В экспериментальном отношении работа в основном сводилась к измерению э.д.с. ячейки типа



В качестве электролита использовали солевые смеси, приготовленные по известной методике [4]. Уран в электролит вводили анодным растворением металла при плотности тока $\sim 0,1$ а/см². При растворении металла и последующем окислении трехвалентного урана роль катода выполнял хлорный электрод. Перед загрузкой урана в ячейку его поверхность очищали путем травления в горячей азотной кислоте, после чего промывали в воде, этиловом спирте, эфире

и сушили. Контейнером для расплава служил тигель из нитрида бора. Измерительная и регулирующая аппаратура была описана ранее [4]. Окислительно-восстановительный потенциал измеряли при помощи молибденового индикаторного электрода. Перед опытом ячейку вакуумировали и заполняли гелием, очищенным от следов воды и кислорода путем многократного пропускания над фосфорным ангидридом и металлическим кальцием, нагретым до 780° С. Остаточный кислород в гелии поглощался геттером из металлического урана непосредственно в ячейке при 850° С.

Результаты измерений

В табл. 1 представлены результаты измерений э.д.с. при определенном составе электролита и различных температурах. Из таблицы можно найти окислительно-восстановительный потенциал U(III)/U(IV). Он равен разности э.д.с. и термо-э.д.с. между молибденовым и угольным токоподводами [6], взятой с обратным знаком. Тогда зависимость redox — потенциала системы U(III)/U(IV) от температуры при определенном составе электролита запишется в виде следующих уравнений*:

$$E_1 = -3,010 + 4,87 \cdot 10^{-4}T \pm 0,005b,$$

$$\left(\frac{[F]}{[U]} = 30; \frac{[U(IV)]}{[U(III)]} = 1 \right);$$

$$E_2 = -3,107 + 5,92 \cdot 10^{-4}T \pm 0,006b,$$

$$\left(\frac{[F]}{[U]} = 25; \frac{[U(IV)]}{[U(III)]} = 1 \right);$$

$$E_3 = -3,219 + 7,32 \cdot 10^{-4}T \pm 0,009b,$$

$$\left(\frac{[F]}{[U]} = 20; \frac{[U(IV)]}{[U(III)]} = 1 \right);$$

$$E_4 = -3,040 + 5,73 \cdot 10^{-4}T \pm 0,008b,$$

$$\left(\frac{[F]}{[U]} = 19; \frac{[U(IV)]}{[U(III)]} = 1 \right);$$

$$E_5 = -2,860 + 4,55 \cdot 10^{-4}T \pm 0,006b,$$

$$\left(\frac{[F]}{[U]} = 15; \frac{[U(IV)]}{[U(III)]} = 1,5 \right).$$

* Эти и все последующие эмпирические уравнения найдены из экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Э. д. с. между молибденовым и хлорным электродом сравнения (концентрация урана 3 вес.%)

Таблица 1

[F]/[U]=30		[F]/[U]=25		[F]/[U]=20		[F]/[U]=19		[F]/[U]=15*	
T, °K	э. д. с.	T, °K	э. д. с.	T, °K	э. д. с.	T, °K	э. д. с.	T, °K	э. д. с.
989	2,523	982	2,523	975	2,499	979	2,474	973	2,411
1005	2,504	1001	2,498	989	2,487	1003	2,449	996	2,391
1021	2,508	1029	2,491	1024	2,449	1022	2,455	1015	2,395
1051	2,487	1052	2,472	1044	2,454	1048	2,418	1047	2,369
1074	2,480	1080	2,458	1060	2,425	1068	2,427	1063	2,372
1085	2,470	1096	2,453	1078	2,428	1098	2,398	1083	2,354
1106	2,460	1123	2,429	1093	2,405	1118	2,390	1113	2,343

* В данном случае [U(IV)]/[U(III)]=1,5, во всех остальных это отношение равно 1.

Изменение окислительно-восстановительного потенциала в зависимости от концентрации свободных ионов фтора в расплаве при постоянной температуре и [U(IV)]/[U(III)] = 1 характеризуется уравнениями:

$$E_6 = -2,717 - 0,23 \lg [F^-] \quad (\text{для } 1000^\circ \text{K});$$

$$E_7 = -2,646 - 0,22 \lg [F^-] \quad (\text{для } 1100^\circ \text{K}).$$

Предлогарифмические множители в полученных уравнениях близки по своей величине к значению $2,3(m-5) \frac{RT}{F}$ при соответствующей температуре и $m=6$. Следовательно, при избытке анионов фтора ион четырехвалентного урана взаимодействует с хлоридно-фторидным расплавом исследованного состава с образованием комплекса UF_6^{2-} .

Выражение для температурной зависимости константы неустойчивости K_2 в расплавленной

смеси NaCl — KCl — NaF, найденное по рассчитанным значениям из табл. 2, имеет вид

$$\lg K_2 = 0,95 - \frac{16200}{T} \pm 0,06$$

или с учетом ошибок в определении $\lg K_1$ и $E_{U^{3+}/U^{4+}}$

$$\lg K_2 = 0,95 - \frac{16200}{T} \pm 0,25. \quad (8)$$

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Методом измерения окислительно-восстановительного потенциала исследовано взаимодействие четырехвалентного урана с расплавом NaCl — KCl — NaF.

2. Установлено, что в исследованном расплаве четырехвалентный уран образует фторидный комплекс UF_6^{2-} при избытке анионов фтора.

3. Найдено выражение для температурной зависимости константы неустойчивости этого комплекса в расплавленной смеси NaCl — KCl.

Поступила в Редакцию 4/VII 1966 г.

Константа неустойчивости фторидного комплекса UF_6^{2-} в расплаве NaCl — KCl — NaF

Таблица 2

T, °K	-lg K	T, °K	-lg K	T, °K	-lg K
973	15,6	1022	14,9	1078	14,1
979	15,7	1024	14,8	1080	14,1
979	15,5	1029	14,8	1083	14,0
982	15,6	1044	14,6	1085	14,0
989	15,4	1047	14,5	1093	13,8
989	15,4	1048	14,4	1096	13,9
996	15,2	1051	14,4	1098	13,8
1001	15,2	1052	14,5	1106	13,8
1003	15,1	1060	14,3	1113	13,7
1005	15,1	1063	14,3	1118	13,6
1015	15,0	1068	14,3	1123	13,5
1021	14,9	1074	14,1		

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Стерлин. *Металлургия урана*. М., Госатомиздат, 1962.
2. Г. Е. Каплан, Г. Ф. Сирина, Ю. И. Остроушко. *Электролиз в металлургии редких металлов*. М., Metallurgizdat, 1963.
3. M. Schlechter et al. *J. Nucl. Materials*, 15, 3 (1965).
4. М. В. Смирнов, А. П. Корюшкин, О. В. Скиба. В кн. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР». Вып. 8. Свердловск, 1966, стр. 47.
5. М. В. Смирнов, О. В. Скиба. «Докл. АН СССР», 141, 5 (1961).
6. О. В. Скиба, М. В. Смирнов. В кн. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР». Вып. 2. Свердловск, 1961, стр. 3.