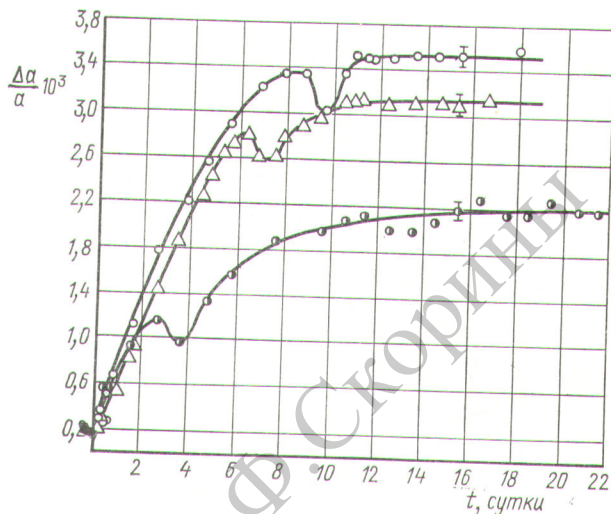


от места своего образования динамические кроудины [5]. В реальных условиях как локальный разогрев, так и динамические факторы должны действовать на диффузионные процессы одновременно. Оценить порознь их вклады в радиационный отжиг в настоящее время, по-видимому, невозможно.

Сравнение результатов самооблучения двуокисей Pu^{239} , Pu^{240} , Am^{241} и Pu^{238} при комнатной температуре [6—8, 1] также убедительно свидетельствует о преобладающей в этих условиях роли радиационного отжига. Если относительное изменение ПКР выразить как функцию от относительного количества распавшихся атомов, то кривые самооблучения, несмотря на огромные различия удельных активностей α -излучателей, будут очень близки друг к другу. Существенный вклад радиационного отжига объясняет и низкую величину (0,15 эв) энергии активации перемещения межузельных ионов, определенную по результатам изотермического отжига двуокиси Pu^{238} [9]. В этом случае истинная (эффективная) температура отжига благодаря радиационным эффектам, по-видимому, значительно выше, чем температуры термостата 300 и 400°С, использованные в расчетах.

Поступило в Редакцию 27/VIII 1970 г.
В окончательной редакции 5/IV 1971 г.



Изменение параметра кристаллической решетки двуокиси Pu^{238} под действием самооблучения при температурах жидкого азота (○), комнатной (△) и 500°С (●).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Капшук и др. «Атомная энергия», 27, 337 (1969).
2. L. Roberts et al. Proc. 3 Inter. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy. New York, 1965, Vol. 11, p. 464.
3. A. Stone, W. Pillinger. Phys. Rev. Letters, 13, 200 (1964).
4. J. Mullen. Phys. Letters, 15, 15 (1965).

5. С. Т. Конобеевский. Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967.
6. C. Griffin et al. Proc. 3 Inter. Conf. on Plut., London, 1965.
7. T. Chicalla, L. Eyring. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1, 133 (1968).
8. C. Keller. In «Lanthanide/Actinide Chemistry». Adv. in Chem. Ser. No. 71, Amer. Chem. Soc. W.D.C., 1967, p. 228.
9. И. И. Капшук, Л. В. Судаков, Г. Н. Яковлев. «Физика твердого тела», 12, 7, 2157 (1970).

Тройные системы, содержащие хлориды натрия, калия, кальция, три- и тетрахлорид урана

В. Н. ДЕСЯТНИК, Ю. Т. МЕЛЬНИКОВ, С. П. РАСПОЛИН, В. И. СУШКО

УДК 541.123.3.5:546.32'33'41'791.6'4

Отсутствие сведений о диаграммах плавкости тройных систем, содержащих хлориды натрия, калия, кальция, три- и тетрахлорид урана, а также необходимость знать поведение этих расплавов как для выбора соответствующих электродитов, так и для объяснения некоторых процессов, протекающих при кальциетермическом восстановлении хлоридов, послужили основанием для изучения диаграмм плавкости систем $NaCl - UCl_3 - UCl_4$, $KCl - UCl_3 - UCl_4$ и $CaCl_2 - UCl_3 - UCl_4$.

Для проведения исследований были приготовлены исходные вещества. Хлористый натрий и калий марки х.ч. дважды перекристаллизовывали, сушили в вакууме, а затем сплавляли. Температуры плавления, определенные дифференциально-термическим методом, соответственно равнялись 800 ± 2 и $770 \pm 2^\circ C$. Тетрахлорид урана готовили по методике, описанной ранее [1], а трихлорид получали, восстанавливая UCl_4

водородом по реакции



Температура плавления полученного трихлорида урана была определена равной $834 \pm 2^\circ C$, атомное отношение $[Cl]:[U] = 3,05$. Хлорид кальция готовили по известной методике [2]. Температура плавления полученного $CaCl_2$ равнялась $775 \pm 2^\circ C$. Все операции с хлоридами урана, отличающиеся высокой гигроскопичностью, проводили в сухой камере.

Поверхность первичной кристаллизации тройных систем изучали дифференциально-термическим методом с записью кривых охлаждения. Для опыта брали навеску 2,5—3,0 г, переносили в кварцевую ячейку, которую закрывали резиновой пробкой, вакуумировали, заполняли очищенным аргоном, помещали в печь сопротивления и сплавляли. Расплавленную смесь выдерживали 60—90 мин для выравнивания состава. Гомогенизированный таким образом состав охлаждали со

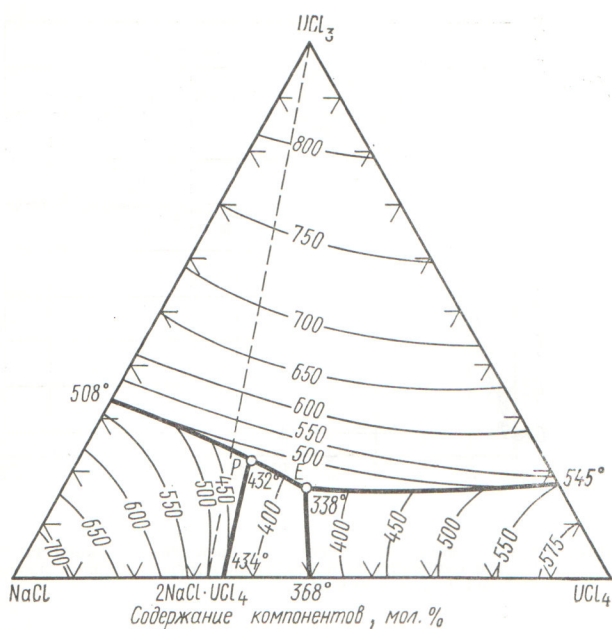


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы NaCl — UCl₃ — UCl₄.

скоростью 5—8° С/мин с одновременной записью термограммы. При работе с трихлоридом урана использовались тигли из окиси бериллия.

Расшифровку термограмм проводили по известным методикам [3—5].

Для изучения системы NaCl — UCl₃ — UCl₄ были использованы бинарные системы NaCl — UCl₃ [6],

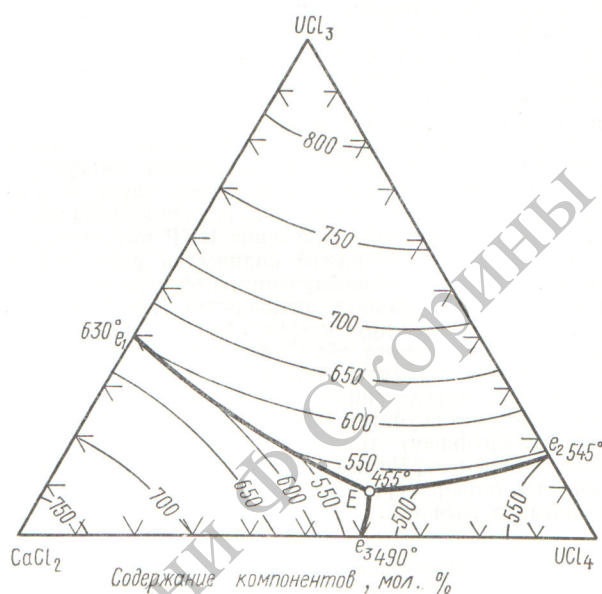


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы CaCl₂ — UCl₃ — UCl₄.

NaCl — UCl₄ [7] и UCl₃ — UCl₄ [8]. В системе NaCl — UCl₃ — UCl₄ изучено девять политермических разрезов, проходящих через вершину концентрационного треугольника, соответствующего UCl₃, и противоположную сторону. Построенная по результатам расшифровки термограмм поверхность ликвидуса системы изображена на рис. 1. Поверхность первичной кристаллизации представлена полями NaCl, UCl₃, UCl₄, 2NaCl·UCl₄. Наибольшая часть площади концентрационного треугольника приходится на долю UCl₃. Наименьшую часть занимает соединение 2NaCl·UCl₄. В системе определены одна эвтектическая и одна перитектическая точки. Эвтектика плавится при 338° С и соответствует составу (мол. %): NaCl—42,5; UCl₃—17,0; UCl₄—40,5. Перитектическая точка при 432° С соответствует составу (мол. %): NaCl — 49,0; UCl₃ — 21,5; UCl₄ — 29,5.

При изучении поверхности первичной кристаллизации системы KCl — UCl₃ — UCl₄ были использованы данные предыдущих исследований бинарных систем KCl—UCl₃ и KCl—UCl₄, хорошо согласующиеся с результатами работы [7].

На рис. 2 изображена поверхность ликвидуса системы KCl — UCl₃ — UCl₄, представленная пятью полями кристаллизации: KCl, 2KCl·UCl₃, UCl₃, UCl₄ и 2KCl·UCl₄. Как и в ранее описанной системе, наибольшую площадь здесь занимает поле трихлорида урана, наименьшую — поле хлорида калия и соединения 2KCl·UCl₄. По величине полей кристаллизации можно судить об устойчивости данного соединения в расплаве.

В системе KCl — UCl₃ — UCl₄ определено два квазибинарных сечения: UCl₃—2KCl·UCl₄ и 2KCl·UCl₄—2KCl·UCl₃. Эти сечения делают систему KCl — UCl₃ — UCl₄ на три вторичные подсистемы с одной эвтектикой каждая. Поля кристаллизации KCl, 2KCl·UCl₃ и 2KCl·UCl₄ образуют эвтектику E₁ при 522° С, соответствующую составу (мол. %): KCl—74,5; UCl₃—7,5;

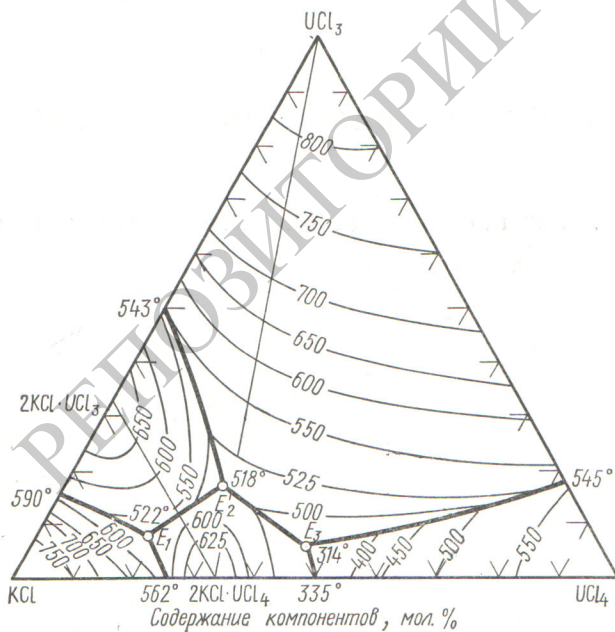


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы KCl — UCl₃ — UCl₄.

UCl₄—18,0. Эвтектика E₂, образованная полями кристаллизации 2KCl·UCl₃, UCl₃ и 2KCl·UCl₄, соответствует при 518° С составу (мол. %): KCl—57,0; UCl₃—17,0 и UCl₄—26,0. В эвтектике E₃ сходятся поля кристаллизации 2KCl·UCl₄, UCl₃ и UCl₄ при 314° С. Состав эвтектики E₃ (мол. %): KCl—49,5%; UCl₃—5,5; UCl₄—45,0.

Диаграмма плавкости системы CaCl₂—UCl₃—UCl₄, построенная по результатам расшифровки термограмм, изображена на рис. 3.

Поверхность первичной кристаллизации тройной системы представлена тремя полями, которые сходятся, образуя эвтектику, соответствующую составу (мол. %): CaCl₂—34,0; UCl₃—10,0; UCl₄—56,0 и имеющую температуру плавления 455° С.

Поступило в Редакцию 7/XII 1970 г.
В окончательной редакции 6/V 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Десятник, И. Ф. Ничков, С. П. Распопин. «Изв. вузов. Цветная металлургия», № 5, 95 (1969).
2. Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1947.
3. Л. Г. Берг. Введение в термографию. М., «Наука», 1969.
4. A. G ä u m a n n. Chimia, 20, Marz, 82 (1966).
5. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Talanta, 13, № 10, 1405 (1966).
6. C. Tipton. Sr. Reactor Handbook, Second Edition. Vol. 1, Materials, 1960.
7. T. Kyroda, T. Suzuki. J. Electrochem. Soc. Japan, 26, № 7—9, 140 (1958).
8. В. Н. Десятник и др. «Атомная энергия», 26, 549 (1969).

Одновременное радиометрическое определение урана и тория в сернокислых растворах

В. В. АНОСОВ, Н. И. ГАВРИЛОВ, Т. П. СМЕЛКОВА

УДК 543.52:546.791+546.841

Химические методы определения урана и тория, которые одновременно присутствуют в растворах, сложны и трудоемки. С помощью радиометрических методов уран и торий определяются отдельно только в порошковых пробах [1, 2]. Нами разработан гамма-спектрометрический метод одновременного определения урана и тория в сернокислых растворах, не требующий сложной химической обработки проб.

Ранее было установлено, что в процессе сернокислого вскрытия равновесных урановых руд при содержании серной кислоты более 35 г/л продукты распада урана до радия переходят в раствор в равновесных с ураном количествах. При меньшей кислотности наблюдается сорбция UX₁ на нерастворимом осадке [3]. Ra²²⁶ в основном находится в осадке в виде труднорастворимых сернокислых соединений. В растворе остается примерно 0,5% радия от исходного количества. После отделения осадка оставшиеся в растворе γ-излучатели продуктов распада радона распадаются примерно через 2 ч. Из ряда урана в растворе имеется только один γ-излучатель UX₁ со значительным выходом γ-квантов. При кислотности более 35 г/л UX₁ находится в равновесии с U²³⁸.

Содержание γ-излучателя U²³⁵ в природной смеси урана составляет 0,720%, это же количество U²³⁵ сохраняется в сернокислом растворе. Таким образом, в сернокислом растворе γ-излучателями, по интенсивности излучения которых можно определять содержание урана, являются UX₁ и U²³⁵. На рисунке представлена спектрограмма γ-излучения раствора азотнокислого уранила, на которой четко выделяются линии UX₁ с энергией 64 и 93 кэв и линия U²³⁵ с энергией 185 кэв.

В природных соединениях тория в большинстве случаев наблюдается радиоактивное равновесие. Поэтому при вскрытии руд, содержащих торий, в сернокислом растворе RaTh(Th²²⁸) находится в равновесии с родоначальником ряда тория — Th²³². Мезоторий-1 (Ra²²⁸), ThX (Ra²²⁴) и ThВ (Pb²¹²) практически полностью

остаются в осадке, а в растворе, отделенном от осадка, накапливаются только продукты распада RaTh. В растворе γ-излучателями являются ThВ и находящиеся в равновесии с ним ThС и ThС'. Наибольшая чувствительность при дифференциальных γ-измерениях получена для излучения ThВ в областях спектра 80 и 238 кэв (см. рисунок). Для определения тория выбрана область энергии 238 кэв, для которой разделение γ-излучения урана и тория лучше, чем в области энергий 80 кэв.

В сернокислом растворе, полученном при вскрытии руд, содержащих уран и торий, присутствуют небольшие количества Ra²²⁶ и Ra²²⁸. Кроме того, в растворе из RaTh сравнительно быстро накапливается Ra²²⁴. Для исключения влияния γ-излучения продуктов распада Ra²²⁶ и Ra²²⁸ и установления времени накопления ThX с целью введения соответствующей поправки из раствора удаляется радий путем соосаждения с барием. В анализируемую пробу вводится 15—20 капель хлористого бария, и осадок отфильтровывается. В процессе растворения, фильтрации и т. д. из раствора уда-

Чувствительность измерений и фон в каналах

Проба	Содержание, г/л	Первый канал, имп/мин		Второй канал (220—260 кэв), имп/мин
		85—100 кэв	170—200 кэв	
U	1,0	410,8	182,8	26,8
Th	1,0	267,6	198,4	639,0
Фон	—	18,2	28,7	22,8

Примечание. Объем проб 100 см³, кристалл NaI (Tl) размером 40×40 мм.