

Zn⁶⁵, Fe⁵⁵ и Fe⁵⁹. Спектр γ -лучей измерялся на сцинтиляционном γ -спектрометре с кристаллом NaJ(Tl) (спектрометрический метод), фотоумножителем ФЭУ-29, соединенным с катодным повторителем, и дифференциальным анализатором ААДО. Все последующие измерения Be⁷ проводились на установке для γ -счета с кристаллом NaJ(Tl). Размеры кристалла 40 × 50 мм, размеры колодца внутри кристалла, куда вставлялись кюветы объемом 5 мл с препаратом, составляли 17 × 40 мм.

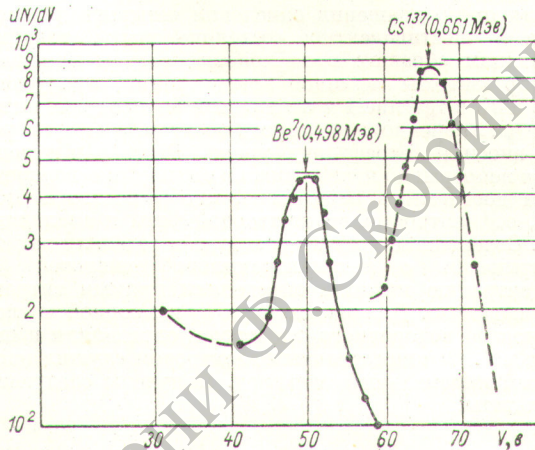
После вскрытия мишени и растворения ее содержание было решено выделить Be⁷ на неизоморфном носителе гидроксиде железа. Для этого в центрифужные пробирки вносили солянокислый раствор содержащего мишени, добавляли раствор, содержащий 100 мг железа, и осаждали гидроксид железа аммиаком, не содержащим CO₃²⁻. В этих условиях медь и цинк, перешедшие из подложки мишени, оставались в растворе. Осадок в холодном состоянии отделяли от раствора центрифугированием и трижды промывали холодной водой. Промывные воды и маточный раствор анализировали на содержание Be⁷. Как показал анализ, весь Be⁷ сорбировался на гидроксиде железа. Затем осадок растворяли в 25 мл 8 N HCl, к раствору добавляли 1—2 мл 4N KCNS и экстрагировали железо изопропиловым эфиром восемь раз до полного удаления железа, на что указывало отсутствие окрашивания при добавлении новой порции KCNS. Изотоп Be⁷ в этих условиях оставался в водной фазе; анализ водной фазы на Fe⁵⁵ и Fe⁵⁹ дал отрицательный результат.

Кроме Be⁷ водная фаза содержала незначительное количество вольфрама, перешедшего в раствор из фольги, закрывавшей мишень. После упаривания досуха и разрушения CNS⁻ остаток растворяли в воде слегка подкисленной азотной кислотой и осаждали вольфрам концентрированной HNO₃ в виде вольфрамовой кислоты. Осадок отделяли центрифугированием, промывали разбавленной HNO₃ и проверяли на содержание Be⁷, количества которого в осадке оказались весьма незначительными. Затем измерялся спектр γ -лучей, испускаемых раствором, содержащим Be⁷ (см. рисунок). Как показал анализ, ни в области низких ни в области высоких энергий не наблюдается радиоактивных примесей. Вследствие этого полученный радиоактивный изотоп Be⁷ следует признать радиохимически чистым.

Полученный раствор упаривали досуха в платиновой чашке и нагревали до удаления NO₃⁻, затем остаток растворяли в минимальном количестве воды при нагревании, осаждали K⁺ 1—2 мл концентрированной HClO₄ и оставляли при низкой температуре на сутки. Затем раствор сливали и осадок два раза промывали ледяным 0,05 M раствором HClO₄; Be⁷, находящийся в растворе

HClO₄, разводили до определенного объема ([H⁺] = = 0,1 M/l), отбирали аликвотную часть раствора и определяли удельную активность полученного радиоактивного изотопа (в имп./мин. мл).

В данной работе был также рассчитан выход Be⁷ при облучении дейтонами естественной смеси изотопов лития в виде Li₂O, получающейся при сжигании лития



Гамма-спектр выделенного Be⁷.

на воздухе. Абсолютная активность полученного Be⁷ определялась путем сравнения с активностью препарата Cs¹³⁷, определенной методом β - γ -совпадений. При этом предполагалось, что эффективность счетчика к γ -лучам в интервале энергий 0,48—0,66 Mev меняется незначительно. Найденный таким образом выход Be⁷ при облучении толстой мишени из Li₂O дейтонами с энергией 13,4 Mev составляет (1,2 ± 0,2) мкюри/мка.ч.

Поступило в Редакцию 2/II 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Garisson, J. Hamilton. Chem. Rev., 49, 237 (1951).
2. H. Heymond, W. Garisson, J. Hamilton. J. Chem. Phys., 18, 1685 (1950).
3. R. Bolomey, L. Wish. J. Amer. Chem. Soc., 72, 4473 (1950).
4. Н. П. Руденко, А. И. Савостьянов. «Радиохимия», 1, 691 (1959).

УДК 541.8:546.791

Растворимость тетрафторида урана в водных растворах кислот

Ю. А. Лукьянычев, Н. С. Николаев

Растворимость тетрафторида урана в воде определяли неоднократно, но полученные результаты разноречивы. По данным разных авторов при 25° C растворимость (в г/л UF₄) равна: 0,04 [1], 0,053 [2], 0,6 [3], 0,10 [4]. В разбавленных кислотах тетрафторид урана растворяется незначительно. В литературе приводятся отрывочные данные. Так, например, указывается, что в 2 N H₂SO₄ растворимость составляет 2,9 г/л. В более

концентрированной H₂SO₄ она меньше, чем в разбавленной. Механизм растворения обусловлен образованием UF₄ + 2H₂SO₄ = H₂[U(SO₄)₂ F₂] + 2HF. Растворимость UF₄ в 1 и 12 M растворах HCl [5] равна соответственно 1,4 и 32,5 г/л.

В настоящей работе для выяснения механизма растворения, а также для установления состава соединений в растворе исследовалась растворимость устой-

чивого кристаллогидрата тетрафторида урана $UF_4 \cdot 2,5H_2O$ в воде и растворах хлорной, соляной и серной кислот при 0 ($0 \pm 0,5$), 25 ($25 \pm 0,1$) и 50° С.

Кристаллогидрат тетрафторида урана был синтезирован по методике, описанной ранее [6]. Для получения растворов нужной концентрации перегнанные кислоты разбавляли дистиллированной водой с рН, равным 6,4—6,8.

Для предотвращения окисления четырехвалентного урана в шестивалентное состояние опыты ставились следующим образом: в тефлоновые сосуды помещали раствор кислоты заданной концентрации, пропускали через него в течение 1 ч очищенный водород для вытеснения растворенного кислорода воздуха, а затем в раствор вносили тетрафторид урана. Раствор в течение 5—6 ч непрерывно перемешивали в атмосфере водорода. Когда достигалось равновесие, пробы раствора отбирали, отфильтровывали от твердой фазы и анализировали. Содержание урана в растворе определяли ванадатометрически с фенилантрапиновой кислотой [7]. Концентрацию кислоты определяли прямым титрованием щелочью. Для растворов UF_4 в хлорной кислоте с помощью водородного электрода определяли и значения рН. Вспомогательным электродом служил насыщенный каломельный электрод. Получены следующие результаты:

1. Растворимость тетрафторида урана в воде, %

0° С	25° С
0,0023	0,0044
0,0027	0,0054
0,0025	0,0051
0,0025	0,0053
—	0,0046
—	0,0053

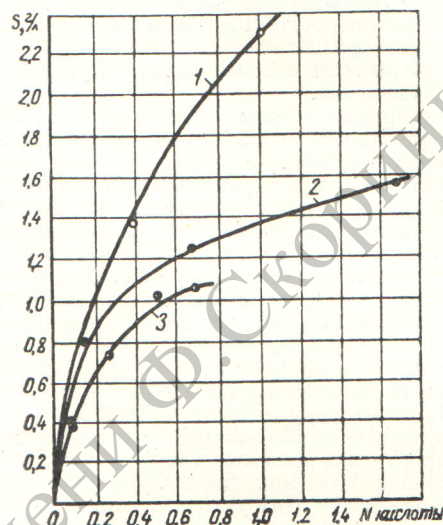
Среднее значение

$0,0025 \pm 0,0002\%$ или $(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} M$	$0,0050 \pm 0,0005\%$ или $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} M$
---	---

2. Растворимость тетрафторида урана в серной и соляной кислотах

Концентрация H_2SO_4 , M	Растворимость UF_4 , г/л	Концентрация HCl, M	Растворимость UF_4 , г/л
При 25° С			
0,05	0,41	0,16	0,81
0,20	1,44	0,68	1,26
0,51	2,32	1,64	1,56
1,02	4,46	2,68	2,13
2,55	4,61	5,43	2,28
4,07	2,83	7,68	2,58
4,60	2,55	12,34	6,85
5,10	1,31	—	—
6,42	1,00	—	—
При 50° С			
0,05	0,42	1,42	1,93
0,20	1,66	4,27	3,62
0,51	3,79	5,76	4,04
1,02	4,90	6,50	4,81
2,55	5,00	9,90	7,40
4,07	5,05	—	—
4,60	3,06	—	—
5,10	2,60	—	—

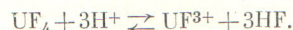
Величина растворимости в воде при 0° С отличается от значения, определенного ранее [1]. Данные, полученные при 25° С, согласуются со значением, полученным в работе [2] в аналогичных условиях.



Кривые растворимости UF_4 в кислотах при 25° С:
1 — H_2SO_4 ; 2 — HCl; 3 — $HClO_4$.

Растворимость $UF_4 \cdot 2,5H_2O$ в кислотах возрастает с увеличением их концентрации, однако в серной кислоте с увеличением концентрации свыше 3—4 M растворимость UF_4 уменьшается, вероятно, в связи с тем, что комплексобразование урана с ионом HSO_4^- меньше, чем с ионом SO_4^{2-} .

Процесс растворения $UF_4 \cdot 2,5H_2O$ в хлорной кислоте вследствие малой комплексобразующей способности иона ClO_4^- обусловлен ионами водорода и в пределах исследованных концентраций кислоты описывается уравнением



Константа равновесия этой реакции равна $4,0 \cdot 10^{-8}$. Метод расчета приведен в работе [8].

Из рассмотрения начальных участков кривых растворимости (см. рисунок) следует, что до концентрации кислот 0,1—0,2 M кривые имеют одинаковый ход, и различия в них проявляются при более высоких концентрациях. Можно предположить, что в разбавленных кислотах тетрафторид урана растворяется за счет водородных ионов, а в дальнейшем ионный радикал UF_3^+ связывается анионом кислоты. По мере увеличения концентрации кислот кривые все более расходятся. Это расхождение объясняется значительно большим растворяющим действием соляной и серной кислот по сравнению с хлорной кислотой, что указывает на комплексобразующую способность ионов Cl^- , SO_4^{2-} . Расположение кислот в ряд по величине повышения растворимости с увеличением концентрации кислоты отражает расположение соответствующих анионов по степени комплексобразования с ионом четырехвалентного урана:

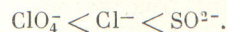


Таблица 1

Рассчитанные значения ПР UF_4

Концентрация $HClO_4$, M	Найдено экспериментально		Вычислено			ПР = $[U^{4+}] \cdot [F^-]^4$
	растворимость, UF_4 , г/л	рН	концентрация, г-ион/л			
			$[U^{4+}]$	$[H^+]$	$[F^-]$	
0,09	0,421	0,93	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$3,11 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-22}$
0,27	0,74	0,59	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-1}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-22}$
0,52	1,01	0,40	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$3,96 \cdot 10^{-1}$	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-22}$
0,69	1,04	—	$2,72 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-1}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$0,83 \cdot 10^{-22}$

На основании полученных данных можно вычислить произведение растворимости (ПР) тетрафторида урана. Вследствие малой комплексобразующей способности иона ClO_4^- , а также наличия надежных значений концентрации ионов водорода, определенных непосредственно, значение ПР рассчитывалось только для растворимости в хлорной кислоте.

Концентрацию U^{4+} вычисляли по выражению, найденному ранее [8]:

$$[U^{4+}] = \frac{S}{\left(1 + \frac{[F^-]}{K_{UF^{3+}}} + \dots + \frac{[F^-]^i}{K_{iUF_i^{4-i}}} + \frac{[OH^-]}{K_{UOH^{3+}}} + \dots + \frac{[OH^-]^q}{K_{qU(OH)_q^{4-q}}}\right)}$$

где K — константы нестойкости комплексных фторидных и гидроксокомплексных ионов. Значения U^{4+} , вычисленные с учетом первых констант для ионов UF^{3+} и UOH^{3+} , приведены в табл. 1.

Для константы нестойкости иона UF^{3+} использовано значение $6 \cdot 10^{-5}$ [9], а для UOH^{3+} значение $4,4 \cdot 10^{-12}$, полученное в растворе, содержащем ионы фтора [6]. Среднее значение ПР, вычисленное с учетом констант нестойкости ионов UF^{3+} и UOH^{3+} , равно $5,3 \cdot 10^{-22}$.

Таблица 2

Значения растворимости UF_4 в воде и величины ПР для ряда актинидов

Фториды	Растворимость в воде при 25° С	ПР
ThF_4	0,17 мг/л [10]	$1,2 \cdot 10^{-29}$ [10] $1,84 \cdot 10^{-24}$ [11] $4,5 \cdot 10^{-26}$ [8] $5,3 \cdot 10^{-22}$ [данные настоящей работы]
UF_4	0,050 г/л [данные настоящей работы]; 0,053 [2]	
PuF_4	0,060 г/л [12]	

Значения растворимости тетрафторида урана в воде и вычисленная величина ПР приведены в табл. 2 в ряду аналогичных значений для тетрафторидов актинидов.

Как следует из таблицы, растворимость тетрафторидов от тория к плутонию увеличивается, хотя и незначительно.

Поступило в Редакцию 5/XI 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Кац, Е. Рабинович. Химия урана. Т. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 303.
2. В. Г. Хлопин, М. Л. Яценко. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 2, 87 (1942).
3. Report (B) LRG-27, 1943 (см. [1]).
4. Аллен, Петров, Уайтмен. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Избр. докл. иностр. ученых. Т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 461.
5. Н. П. Галкиндр. Химия и технология фтористых соединений урана. М., Госатомиздат, 1961.
6. Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьянычев. «Атомная энергия», 11, 67 (1961).
7. П. Н. Палей. Исследования в области геологии, химии и металлургии. Докл. сов. делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 21.
8. Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьянычев. «Атомная энергия», 12, 334 (1962).
9. Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьянычев. «Атомная энергия», 13, 179 (1962).
10. Вл. И. Спицын. «Ж. рус. физ.-хим. о-ва», 49, 357 (1917).
11. И. В. Тананаев, А. Д. Виноградова. «Ж. неорганич. хим.», 2, 2455 (1957).
12. C. Mandleberg, K. Francis, R. Smith. J. Chem. Soc., 2464 (1961).