

ХИМИЯ ФТОРИДОВ УРАНА

И. В. Тананаев, Н. С. Николаев, Ю. А. Лукьянычев и А. А. Опаловский

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1490
2. Трифторид урана	1491
А. Физические свойства	1491
Б. Химические свойства	1491
3. Тетрафторид урана	1492
А. Получение тетрафторида урана	1492
Б. Физические и физико-химические свойства	1496
В. Химические свойства	1498
4. Двойные фториды	1501
5. Промежуточные фториды	1503
А. Физические и физико-химические свойства	1505
Б. Химические свойства	1505
6. Гексафторид урана	1505
А. Методы получения гексафторида урана	1505
Б. Физические свойства	1507
В. Термохимические свойства	1508
Г. Механические свойства	1509
Д. Химические свойства	1510
7. Уранилфторид	1515
А. Физические свойства	1516
Б. Химические свойства	1516

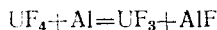
1. ВВЕДЕНИЕ

Фториды урана были получены в XIX — начале XX века^{1,2}, но из-за отсутствия путей практического применения этих соединений изучению их свойств не было уделено большого внимания. Использование урана в качестве атомного горючего поставило задачу разделения его изотопов. Последняя была осуществлена различными способами, включая и диффузионный метод разделения, основанный на применении гексафторида урана³. Технология производства гексафторида урана, а также металлического урана, обогащенного легким изотопом (U^{235}), тесно связана с получением низших фторидов и, прежде всего, с получением тетрафторида. Атомные реакторы не обеспечивают полного сгорания горючего в смысле использования делящегося материала, в целях полного его использования необходимо несколько циклов сжигания и промежуточных циклов регенерации. В этой технологии применяется гексафторид урана⁴. Исследуются также приемы извлечения урана в форме UF_6 посредством растворения отработанного горючего в расплавленных солях и последующего фторирования газообразным фтором^{5,6}. Роль фторидов не исчерпывается сказанным, так как в настоящее время разрабатываются вопросы непосредственного применения фторидов в качестве атомного горючего. При этом фториды урана используются как в форме расплавов⁷, так и в газообразной форме^{8,9}. Упомянутые пути применения фторидов урана показывают их роль в атомно-энергетической промышленности. Именно поэтому последние двадцать лет характеризуются значительным ростом исследований в области химии и технологии фторидов.

2. ТРИФТОРИД УРАНА

Трифторид урана может быть получен восстановлением водородом безводного тетрафторида урана¹⁰. Для проведения реакции необходимо полное отсутствие следов влаги и кислорода, приводящих к загрязнению полученного продукта окислами урана.

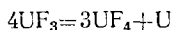
В последнее время предложен новый метод¹¹ получения трифторида урана восстановлением UF_4 алюминием при высокой температуре в вакууме. Тетрафторид урана, приготовленный гидрофторированием UO_2 при 650° , смешивался с алюминиевыми опилками и нагревался в графитовом тигле. Реакция



начинается при 800° , проходит быстро при 900° и заканчивается в течение полутора часов. Химический анализ и рентгенограмма показали, что продуктом реакции является UF_3 , содержащий меньше 2% двуокиси урана. AlF сублимировался на стенках аппаратуры. Полученные осадки содержали $\sim 90\%$ UF_3 .

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Трифторид урана представляет собой кристаллическое вещество фиолетово-красного цвета. Т. пл. равна 1495° ¹². При высоких температурах происходит диспропорционирование согласно уравнению:



Д'Ай и Мартин нашли, что при 1500° диспропорционирование протекает медленно ($\sim 20\%$ за 1 час).

Исходя из дебаграммы Захариазен¹³ нашел, что атомы урана в этом соединении расположены по типу гексагональной плотной упаковки; $a_0 = 4,146 \pm 0,003$ Å, $c_0 = 7,348 \pm 0,004$ Å, пространственная группа $P6_3/mmc$; элементарная ячейка содержит две молекулы UF_3 . Трифторид урана изоморфен с трифторидами редкоземельных элементов: лантана, празеодима, церия и неодима¹⁴. Позже Старицкий и Дуглас¹⁵ рентгенографически (методом колебаний) определили параметры решетки UF_3 . Они нашли, что $a = 7,179$ Å; $c = 7,345$ Å, с точностью $\pm 0,001$ Å; $c/a = 1,023$. ρ (вычислен.) = 8,965, $z = 6$, пространственная группа $P6_3/mcm$. Подтвержден изоморфизм трифторида урана с фторидами редкоземельных элементов¹⁴ и опровергаются данные Захариазена¹³, предложившего для UF_3 другую элементарную ячейку.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Трифторид урана не гигроскопичен, но подвергается воздействию влажного воздуха. При нагревании на воздухе окисляется до оксифторида; при 900° переходит в закись — окись. При нагревании в инертной атмосфере происходит диспропорционирование.

В воде трифторид урана нерастворим, но заметно окисляется до UV ; скорость значительно увеличивается с температурой. В кислотах UF_3 плохо растворима, однако в присутствии окислителей переходит в раствор в форме UO_2F_2 . По способности растворять UF_3 кислоты можно расположить в ряд $HCl < H_2SO_4 < HNO_3$. Наличие борной кислоты облегчает растворение. При взаимодействии трифторида урана с хлором при 350° образуется монохлортрифторид урана, $UClF_3$ ^{16,17}. Фтор и другие фторирующие агенты (ClF_3 , BrF_3 и др.) легко реагируют с UF_3 , при этом образуется гексафторид урана.

Изучалось взаимодействие UF_3 с фторидами металлов. Так, система $UF_3 - BaF_2$ изучена рентгенографически, а также методами термического

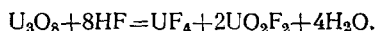
анализа и определения плотности¹². Твердый раствор UF_3 в BaF_2 содержит до ~ 50 мол. % UF_3 . При этом постоянная решетка a для BaF_3 уменьшается от 6,189 до 6,034 kX *. Сопряженный твердый раствор BaF_2 в UF_3 содержит ~ 20 мол. % BaF_2 . Найденные плотности твердых растворов указывают на случайное распределение катионов U^{3+} и Ba^{2+} в характерных для решетки UF_3 местах катионов; анионная решетка оказывается неполной. Чистый UF_3 кристаллизуется в гексагональной системе с постоянными решетки $a=4,131$ и $c=7,335$ kX . При образовании твердых растворов температура плавления BaF_2 увеличивается. При 1400° , по-видимому, существует перитектика. Показано, что UF_3 может также образовывать твердые растворы с SrF_2 . Для образца состава 33 мол. % UF_3 в SrF_2 $a=5,821 \pm 0,005$ kX .

3. ТЕТРАФТОРИД УРАНА

А. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

Все существующие в настоящее время методы получения можно свести к трем основным типам. Первый тип основывается на получении тетрафторида урана из водных растворов четырехвалентного урана при добавлении в раствор ионов фтора. Второй — на непосредственном фторировании различных соединений четырехвалентного урана фтористым водородом, и третий — на получении тетрафторида урана из гексафторида.

Первыми работами, выясняющими условия получения тетрафторида урана из солей, были исследования Болтона¹, установившего, что при прибавлении плавиковой кислоты к раствору тетрахлорида урана выпадает тетрафторид, а при действии плавиковой кислоты на закись — окись урана U_3O_8 получается смесь тетрафторида и оксифторида



Далее Болтон показал, что хороший осадок тетрафторида можно получить восстановлением кипящего раствора уранилфторида хлоридом олова SnCl_2 , а также восстановлением ураната аммония карбонатом аммония в присутствии плавиковой кислоты.

Для получения растворов U^{IV} Аллен с соавторами^{18, 19} исследовали различные восстановители: SnCl_2 , CuCl , CrCl_3 , TiCl_3 , SO_2 . Установлено, что все названные соединения, кроме двуокиси серы, — эффективны. Двуокись серы не восстанавливает уран даже при наличии избытка фторида. Однако замечено, что SO_2 в присутствии ионов Cu^{2+} при повышенной температуре все же восстанавливает U^{VI} до U^{IV} , что объясняется предварительным восстановлением Cu^{2+} до Cu^+ , который уже в свою очередь восстанавливает уран.

Особый интерес представляет группа методов, основанных на непосредственном восстановлении различных солей урана в присутствии ионов фтора. Так, при пропускании SO_2 через раствор уранилнитрата в присутствии HCOOH и NH_4F (NaF) происходит восстановление уранилнитрата²⁰ по уравнению:

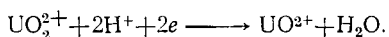


Скорость реакции возрастает с повышением температуры. Полученный осадок NH_4UF_5 при нагревании до 450° разлагается на UF_4 и NH_4F .

Предложен метод получения тетрафторида урана из растворов уранилнитрата в присутствии HF ²¹. В качестве восстановителя рекомендован ронгалит ($\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Изучение взаимодействия рон-

* 1 $kX=1.002$ Å.

галита и раствора нитрата уранила показало, что ронгалит восстанавливает шестивалентный уран уже при комнатной температуре. Однако в отсутствие кислоты реакция протекает медленно. Водородные ионы ускоряют реакцию, что, вероятно, обусловлено процессом:



Четырехвалентный уран количественно выделяется из раствора в виде фторида. К числу восстановителей, близких по своему характеру к гидросульфиту, относится сульфонтиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$, используемая для количественного выделения платины из растворов²². К той же группе соединений относятся тионил хлорид и тионил фторид. Особенностью всех этих соединений в отличие от гидросульфита, является то, что восстановление проходит без выделения серы и что раствор не загрязняется щелочными элементами.

В последнее время разрабатываются электролитические методы восстановления растворов U^{VI} . Основные достоинства такого метода заключаются в том, что восстановление проходит без внесения в раствор каких-либо посторонних примесей.

Из восстановленных растворов уран может быть осажден в зависимости от температуры осаждения в различных гидратных формах: при $95\text{--}100^\circ$ в форме $\text{UF}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$, при комнатной температуре выпадает $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Данный метод может быть также использован для получения двойных фторидов урана²³. Тогда двойной фторид осаждают в катодном пространстве добавлением фтористоводородной кислоты и фторида аммония. Из полученной аммонийной соли при термическом разложении выделяется чистый тетрафторид урана.

Большинство органических соединений в обычных условиях не восстанавливает растворы уранила, между тем при освещении солнечным светом такое восстановление возможно, так, например, известна фотореакция для растворов спиртов (метилового, этилового), эфиров, гликоля. В присутствии ионов фтора восстановление проходит с образованием тетрафторида^{24, 25}.

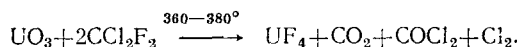
Тетрафторид урана получается также при электролизе раствора гексафторида в воде²⁶. При растворении UF_6 в воде происходит гидролиз с образованием UO_2F_2 и HF . В таком растворе находится достаточное количество ионов фтора для образования UF_4 . Имеются описания технологических способов получения UF_4 , $\text{NH}_4(\text{Na})\text{UF}_5$, основанных на электролитическом восстановлении в ячейках с диафрагмами, выполненными в форме ионитных мембран^{27–30}.

Наиболее популярны в технологии тетрафторида урана способы, в которых очищенные урановые соединения U_3O_8 ^{31–33}, уранаты³⁴ растворяются в минеральных кислотах. Полученные растворы восстанавливаются, например SnCl_2 , и UF_4 осаждается фтористоводородной кислотой. Методы, основанные на непосредственном взаимодействии двуокиси урана с фтористоводородной кислотой^{35–37}, нашли в последнее время широкое применение. В этих методах предусматривается использование UO_2 , полученной из UO_3 восстановлением водородом. Двуокись урана брали как в форме таблеток, так и в порошкообразном состоянии и фторировали 40%-ной плавиковой кислотой. Тетрафторид урана можно получить нагреванием суспензии закись-окиси в водном растворе фтористоводородной кислоты при нагревании до температуры кипения с последующим добавлением восстановителя (SnCl_2)³⁸.

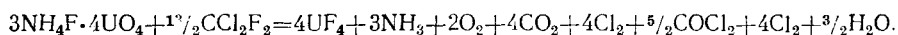
Второй тип методов основывается на получении тетрафторида урана из двуокиси урана и фтористого водорода. Имеется ряд сообщений^{39–43} о фторировании двуокиси урана газообразным фтористым водородом при высокой температуре. На Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии были приведены краткие ха-

рактеристики методов получения UF_4 действием газообразного фтористого водорода на двуокись урана при $600\text{--}700^\circ$, применяемых в промышленности и в лабораторных условиях ⁴⁴⁻⁴⁸. Основная особенность предложенных способов — аппаратное оформление гидрофторирования: во взвешенном слое, в таблетированном виде и в вибрационных аппаратах. Кроме того, отмечается, что в качестве фторирующего агента может быть применен бифторид аммония ^{49, 50}.

Отдельно стоят способы получения тетрафторида урана из трехокиси с одновременным восстановлением и фторированием. В этих целях применяются фреоны CCl_2F_2 ^{51, 52}, $CFCI_3$ ⁵², $C_2Cl_4F_2$, $CCIF_3$, $C_2Cl_3F_3$, $CHCl_2F$ ⁵³. Для фреона-12 (CCl_2F_2) процесс проходит по схеме:



Фторирование фреоном-12 ^{54, 55} предложено для технологической схемы, в которой отделение урана в растворе от примесей проводится посредством перекиси водорода. Очистка урана посредством перекиси водорода возможна также в присутствии ионов фтора: при этом образуется малорастворимое пероксифторсоединение типа $3NH_4F \cdot 4UO_4$ или $(NH_4)_3U_4O_{16}F_3$. Это соединение, высушенное при 110° , нагревается ($450\text{--}550^\circ$) в токе фреона, при этом образуется тетрафторид по реакции:



NH_3 , CO_2 и другие летучие соединения выделяются в газообразной форме, а UF_4 остается в виде кристаллической массы. Аналогично предыдущему способу чистый тетрафторид урана может быть получен из двойных аммонийных соединений (например, NH_4UF_5) путем их разложения при $400\text{--}600^\circ$, когда фтористый аммоний отгоняется и сублимируется ⁵⁶.

Третий тип методов получения тетрафторида урана представляет группу приемов, основанных на восстановлении гексафторида. Тетрафторид урана можно получить восстановлением гексафторида урана водородом ⁵⁷. Процесс восстановления проходит при $250\text{--}400^\circ$.

Восстановление UF_6 водородом носит кинетический характер ⁵⁸. Показано, что при 25° за первые 30 мин. реакция проходит на $\sim 30\%$. Количество водорода для реакции берется из расчета отношения $H_2 : UF_4 = 3 : 1$. Гексафторид урана может быть восстановлен до тетрафторида урана при нагревании с газообразными HCl , HBr , HJ ^{59, 60}. Реакция UF_6 с HBr проходит при 100° , с HCl при 300° . Для восстановления могут быть использованы этилен, трихлорэтилен, пропан аммиак, $SiCl_4$, PCl_3 и др. Смайлей, Бретер ⁵⁷ изучали прямое восстановление UF_6 в UF_4 трихлорэтиленом. Исследования проводили как в жидкой, так и в газообразной фазе, в интервале от 74 до 480° . Гексафторид урана восстанавливался полностью, но полученный тетрафторид был загрязнен углеродом, гексахлорбензолом и другими примесями.

Наиболее эффективный восстановитель для гексафторида урана четыреххлористый углерод. Как установили Нэрн, Коллинз, Тейлор ⁶¹, UF_6 быстро восстанавливается до UF_4 четыреххлористым углеродом при $100\text{--}200^\circ$. Реакция проходила в автоклаве при 150° по уравнению:



Содержание промежуточных фторидов UF_5 , U_2F_9 , U_4F_{17} было сведено к минимуму ($\sim 1\%$) удалением летучих продуктов по окончании реакции путем повторного нагревания до начальной температуры. Оптимальное отношение гексафторида урана к четыреххлористому углероду составляло $1 : 4$. Реакция идет через образование промежуточных продуктов — хлорфторметанов и, по-видимому, является автокаталитической. Следы

UF_4 ускоряют ее. Полученный тетрафторид урана выдерживался при 120° в токе воздуха для удаления адсорбированных газов. Авторами установлено, что реакция может проходить с достаточной скоростью при атмосферном давлении и может быть использована в промышленности для непрерывного процесса переработки больших количеств UF_6 , обогащенного легким изотопом.

Кристаллогидраты тетрафторида урана. В литературе сообщалось о ряде гидратов тетрафторида урана. Так, Болтон¹ нашел, что добавление плавиковой кислоты к раствору хлорида урана дало осадок, который после вакуумной сушки или сушки на воздухе при 100° имел состав $\text{UF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При электрохимическом восстановлении сернокислого уранила в плавиковой кислоте Хлопин и Герлинг⁶² получили соль состава $\text{UF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При высушивании этого гидрата над CaCl_2 , крепкой серной кислотой или нагревании при $100\text{--}105^\circ$ до постоянного веса получалась соль состава $\text{UF}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Хлопин и Ященко⁶³ изучали физико-химические свойства тетрафторида, приготовленного в различных условиях. Авторы установили, что воздушно-сухой тетрафторид, полученный электрохимическим восстановлением раствора UO_2SO_4 в плавиковой кислоте различной концентрации (от 4 до 20%), всегда имеет состав $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, независимо от способа получения. Высушиванием этого гидрата при $100\text{--}105^\circ$ до постоянного веса получают соединение состава $\text{UF}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

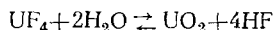
Попов и Гагаринский⁶⁴ установили, что устойчивым кристаллогидратом является $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, и все кристаллогидраты с меньшим содержанием воды постепенно переходят в $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Досон, Д'Ай, Трасуэлл⁶⁵ установили, что UF_4 образует два гидрата: высший $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ромбической структуры, и низший $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $0,5 < n < 2$, псевдокубической структуры. Высший гидрат $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ устойчив в вакууме при 25° , а на воздухе до 100° . Выше этой температуры он быстро теряет воду, образуя UF_4 . По мере повышения температуры гидрат $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ теряет воду до состава $\text{UF}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Обезвоживание $\text{UF}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ проходит значительно медленнее, чем первоначальная потеря воды. Часть воды из псевдокубического гидрата может быть удалена сухим метанолом, тогда как в тех же условиях из $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ удаляется только адсорбционная вода. Гидрат $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ образуется из низшего гидрата путем помещения последнего в 2—10%-ную фтористоводородную кислоту.

Имеются отдельные указания на зависимость между температурой осаждения UF_4 из растворов и составом выделяющихся гидратов²⁶; ниже 40° образуется $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, выше 60° — образуется моногидрат. Между $40\text{--}60^\circ$ образуется смесь двух гидратов. При 95° Аллен с сотрудниками^{18, 19} получили гидрат $\text{UF}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$. Наблюдается следующая зависимость между температурой осаждения и гидратацией: с увеличением температуры количество гидратной воды в молекуле тетрафторида урана уменьшается.

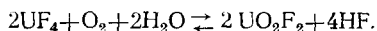
На основании результатов рентгенографического, калориметрического и тензиметрического исследований Гагаринский и Маширев⁶⁶ пришли к выводу, что низший кристаллогидрат тетрафторида урана псевдокубической структуры, которому ранее⁶⁵ приписывали строение $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0,5 < n < 2$), имеет состав $\text{UF}_4 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$. Остальная вода — сверх 0,4 молекулы — химически с UF_4 не связана и не входит в состав кристаллогидрата. При дегидратации в вакууме низшего кристаллогидрата тетрафторида урана при температуре не выше 225° , образуется фаза, сохраняющая структуру, подобную структуре исходного соединения. При гидратации водой обезвоженных солей, полученных из различных кристаллогидратов тетрафторида урана, образуется тот кристаллогидрат, из которого приготовлена безводная соль. Согласно этому при дегидратации $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, образующаяся фаза сохраняет структуру, подобную

структуре исходного кристаллогидрата, что обеспечивает обратное рождение воды в решетку с образованием исходного соединения. Безводный UF_4 , полученный при высоких температурах, не гидратируется.

На основании термогравиметрической кривой Досон, Д'Ай, Трасуэлл⁶⁵ установили, что превращение $\text{UF}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в UF_4 происходит медленнее, чем $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в $\text{UF}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Аналогичный факт наблюдали также Гагаринский, Маширов⁶⁶. Они установили, что при обезвоживании $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ сравнительно быстро удаляется лишь часть воды свыше 0,4 моля на 1 моль UF_4 . По достижении содержания воды, примерно равного 0,4 моля на 1 моль тетрафторида урана, дальнейшее обезвоживание при 95° практически не идет. Измерены значения давлений водяного пара при различном содержании воды в навесках частично обезвоженного $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ при 95°. Гидрат $\text{UF}_4 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ очень стабилен, для его разложения необходима температура от 400 до 500°. Дегидратация кристаллогидратов тетрафторида урана, кроме того, усложняется двумя побочными реакциями¹⁸:



и



Обе эти реакции легко протекают при повышенных температурах, необходимых для дегидратации кристаллогидратов тетрафторида урана. Поэтому очень важно знать характер протекания каждой реакции в отдельности.

Б. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Тетрафторид урана представляет собою твердое кристаллическое вещество, как правило, зеленого цвета, при осаждении из водных растворов получается обычно в двух модификациях — крупнозернистый зеленого цвета и более мелкий голубого цвета^{63, 64}. Обе модификации легко могут быть разделены отмучиванием.

Давление пара тетрафторида урана Попов, Костылев, Зубова⁶⁷ измерили методом потока. Транспортирующим газом служил аргон, предварительно очищенный от кислорода и водяных паров. Исследуемый образец тетрафторида урана, по данным спектрального анализа, содержал следующие примеси: железа 0,01%, кремния, магния и кальция по 0,001%. Авторы установили, что значения давления пара тетрафторида урана в равновесии с твердой солью при 875, 900, 950° удовлетворяют уравнению:

$$\lg P_{\text{мм}} = 12,945 - 16\,140 \cdot 1/T$$

Отклонения экспериментальных значений давления от вычисленных составляют при 875, 900 и 950° соответственно +2,0; —2,5 и +4,5%.

Значения давления пара в равновесии с жидким UF_4 (температура опытов 975 и 1000°) лежат на прямой, описываемой уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = 8,003 - 10\,000 \cdot 1/T$$

Пересечение обеих прямых дает для точки плавления тетрафторида урана значение 969°, которое удовлетворительно согласуется со значением $960 \pm 5^\circ$, найденным по кривой нагревания¹⁰.

Структура UF_4 исследована Захаряном¹³. Рентгенограммы монокристаллов тетрафторида урана показывают, что они принадлежат к моноклинной сингонии, с двенадцатью молекулами в одной элементарной ячейке. Константы решетки: $a = 12,79 \pm 0,06$; $b = 1072 \pm 0,05$; $c = 8,39 \pm 0,05$ Å; $\beta = 126^\circ 10' \pm 30'$. Пространственная группа $C 2/c$.

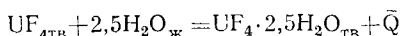
Высший кристаллогидрат тетрафторида урана $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ принадлежит к ромбической сингонии и содержит 8 молекул в элементарной ячейке с константами решетки: $a = 12,75 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $b = 11,12 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $c = 7,05 \pm 0,03 \text{ \AA}$: Пространственная группа $Pnam$. Для $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n = от 0,75 до 2) принята псевдокубическая решетка с параметром $a = 5,69 \pm 0,01 \text{ \AA}$, пространственная группа O_h^5 ; $Fm\bar{3}m$ ⁶⁵.

Теплоемкость, энтальпия и энтропия тетрафторида урана определены ⁶⁸ при температурах от 20 до 350° К. Препарат UF_4 содержал 2% UO_2F_2 . Предполагалось, что теплоемкость этой примеси не очень отличается от теплоемкости тетрафторида урана и не введет серьезной ошибки. Значения C_p вычислены на основании плавной кривой, проведенной через экспериментальные точки. Энтальпии вычислены интегрированием функции $dH = C_{\text{нас}} dT + VdP$ ($C_{\text{нас}}$ — теплоемкость конденсированной фазы в равновесии с насыщенным паром) вдоль кривой по правилу Симпсона с использованием полученных значений C . Энтропии получили тем же путем интегрированием функции $dS = (C/T)dT$.

Измерения теплоемкости тетрафторида урана были повторены Осборном, Уэструмом, Лором ⁶⁹. В опытах был использован тетрафторид урана, содержащий 0,05% UO_2F_2 . Теплоемкость была измерена в интервале температур от 5 до 300° К в калориметре адиабатического типа. Величины C_p , $H^0 - H^0_5$ и $S^0 - S^0_5$ соответственно равны $27,37 \pm 0,03 \text{ кал. град.}^{-1} \text{ мол.}^{-1}$, $5389 \pm 6 \text{ кал. моль}^{-1}$ и $36,13 \pm 0,04 \text{ кал. град.}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ при 298,16° К.

Лор, Осборн, Уэструм ⁷⁰ определили магнитную энтропию тетрафторида урана из разности энтропии UF_4 и ThF_4 , считая, что вследствие диамагнитности энтропия ThF_4 определяется только колебаниями решетки. Исходя из изоморфизма, незначительного (2,5%) различия объемов элементарных ячеек и малой разницы молекулярных весов UF_4 и ThF_4 , следует ожидать близких значений энтропии этих веществ обусловленной колебаниями решетки. Магнитная энтропия оказалась равной — 2,17 э. е. при 298,16° К, т. е. очень близко к величине спиновой магнитной энтропии: $R \lg(2S + 1) = R \lg 3 = 2,18$.

Теплота гидратации тетрафторида урана:



определена адиабатным методом ⁷¹ на двух образцах тетрафторида урана, полученных обезвоживанием кристаллогидрата $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в вакууме при постепенном нагревании до 225°. Первый образец содержал 0,28% H_2O , что соответствовало наличию 2,23% $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в навеске. Второй образец соли был безводным. Теплота гидратации оказалась равной $8,21 \pm 0,02 \text{ ккал/моль UF}_4$ при 20°. Авторы проверили полученное значение теплоты гидратации на двух образцах соли, содержавших H_2O в количествах 2,5 и 2,43 моля. Оказалось, что тепловой эффект в первом случае равен нулю, а во втором соответствует теплоте, выделяющейся при гидратации $\text{UF}_4 \cdot 2,43\text{H}_2\text{O}$ до состава $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Давление диссоциации $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ было измерено Поповым и Гагаринским ⁶⁴. Авторы показали, что средние значения давления диссоциации $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (в мм рт. ст.) в интервале температур 20—35° удовлетворяют уравнению:

$$\lg P_{\text{мм}} = 10,035 \pm 0,003 - \frac{2920 \pm 3}{T}$$

Давление диссоциации низшего кристаллогидрата $\text{UF}_4 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ даже при 95° мало ⁶⁶ и значительно меньше, чем для $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Теплота гидратации UF_4 жидкой водой, вычисленная на основании давления диссоциации кристаллогидрата $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах ⁶⁴, оказалась равной $7,23 \text{ ккал/моль}$. Непосредственное определение теплоты гид-

ратации UF_4 , полученного обезвоживанием $\text{UF}_4 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$, при гидратации до $\text{UF}_4 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ дало величину $6,09-0,01$ ккал/моль⁶⁶. Теплота гидратации UF_4 до $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ равна $8,21 \pm 0,02$ ккал/моль. Авторы считают, что в данном случае гидратируемые фазы отличаются по структуре. Расхождение между теплотой гидратации UF_4 до $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ($8,21$ ккал/моль), измеренной калориметрически, и той же теплотой, вычисленной на основании давления диссоциации кристаллогидрата $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ($7,23$ ккал/моль), объясняется тем, что последняя фактически относится к гидратации не UF_4 , а твердого раствора, содержащего некоторое количество воды.

В. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Тетрафторид урана — малорастворимое в воде вещество. Значения растворимости UF_4 в воде, определенные различными авторами, расходятся между собой (от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1,9 \cdot 10^{-3}$ мол/л). Наиболее достоверное значение, полученное Хлопиным и Ященко⁶³ при 25° в условиях, исключающих окисление, равно $1,7 \cdot 10^{-4}$ мол/л.

Раствор $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в воде показывает кислую реакцию. Объяснение этому находили⁶³ в том, что тетрафторид урана содержит не просто кристаллизационную воду, но часть ее относили ко внутренней сфере и считали связанной непосредственно с ураном. Таким образом, допускали, что $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе представляет собой кислоту, способную к отщеплению протона. Значение pH для различных кристаллогидратов было одно и то же, и весьма близко соответствовало наличию в растворе двух ионов водорода на один грамм-атом урана, что находилось в согласии с координационной формулой соединения $\text{H}_2[\text{UF}_4(\text{OH})_2]$. Эта формула не считалась окончательно доказанной. Константы равновесия реакции



Дай, Уилайт, Гамильтон⁷² оценили соответственно равными 10^6 и 10^8 .

Тетрафторид урана плохо растворим в кислотах; с увеличением температуры растворимость в кислотах увеличивается. В разбавленной серной кислоте растворимость тетрафторида урана $2,9$ г/л в 2 N растворе. В концентрированной серной кислоте растворимость меньше, чем в разбавленной. Тетрафторид урана растворяется в серной кислоте при нагревании до выделения паров SO_3 и последующем разбавлении водой.

Тетрафторид урана хорошо растворяется в минеральных кислотах в присутствии борной кислоты (за счет образования иона BF_4^-) и в смеси разбавленной серной кислоты и кремнезема (в этом случае образуется $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ и H_2SiF_6). Тетрафторид урана в горячей фосфорной кислоте растворяется. Азотная кислота растворяет тетрафторид урана с окислением ионов U^{4+} до UO_2^{2+} . Добавление борной кислоты (как ранее указывалось и для других кислот) увеличивает растворяющее действие азотной кислоты.

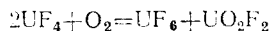
Тетрафторид урана растворим в некоторых солях — электролитах. Так, UF_4 растворяется в солях алюминия. Растворимость в данных случаях объясняется образованием с ионом фтора устойчивых комплексных фторидных ионов AlF_2^+ , связывающих ионы фтора и тем самым понижающих его концентрацию. Тетрафторид урана, полученный высокотемпературным путем и не содержащий гидратной воды, в химическом отношении является неактивным соединением.

Чувствительность тетрафторида урана к водяному пару исследовалась в интервале температур $100-500^\circ$ ⁷³. Показано, что водяной пар действует на тетрафторид урана при температуре выше 100° . Определена константа реакции: $\text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2 + 4\text{HF}$ и теплота данной реакции

(—30 ккал). Способность UF_4 разлагаться водным паром широко используется в аналитической химии для анализа этого соединения⁷⁴.

Исследована реакция взаимодействия тетрафторида урана с током сухого кислорода при 600—900°⁷⁵. Данная реакция может быть использована для получения гексафторида урана в лабораторных условиях. Интерес к этой реакции вызывается тем, что получение UF_6 в данном случае не требует свободного фтора. Основная реакция $2\text{UF}_4 + \text{O}_2 = \text{UF}_6 + \text{UO}_2\text{F}_2$, начинающаяся выше 750°, сопровождается побочными реакциями. Например, идет реакция $\text{UF}_4 + \text{UF}_6 \rightleftharpoons 2\text{UF}_5$, приводящая к увеличенному расходу UF_4 , конденсации UF_4 и UF_5 в более холодных зонах и загрязнению гексафторида урана примесью UF_5 . Скорость испарения тетрафторида урана при 600—900° крайне низка ($1/50$ скорости основной реакции). Константы скорости реакции разложения уранилфторида: $3\text{UO}_2\text{F}_2 = \text{UF}_6 + 2/3\text{U}_3\text{O}_8 + 1/3\text{O}_2$, равны при 700° $(7,6-6,7) \cdot 10^{-5}$ и при 800° $(7,7-7,8) \cdot 10^{-4}$ мин.⁻¹. Значение константы скорости данной реакции довольно низкое при температурах ниже 800° и составляет $1/50$ от константы скорости реакции тетрафторида урана с кислородом. Энергия активации, рассчитанная из этих данных, равна 50 ккал/моль.

Изучена кинетика окисления тетрафторида урана кислородом⁷⁶. Скорость реакции тетрафторида урана с сухим кислородом определялась термогравиметрическим методом в температурном интервале от 550 до 815°. Данная реакция является реакцией 1 порядка. Скорость реакции зависит от парциального давления кислорода. Константы скорости для реакции тетрафторида урана с сухим кислородом выражаются как $K = 8,31 \times 10^6 \exp(-45,900/RT)$, где K — число молей мин/м². Константы скорости для реакции UF_4 с сухим воздухом равны $K_a = 8,24 \cdot 10^6 \exp(-47,000/RT)$, также подчиняются отношению $K_a = 0,55 K$, при каждой температуре. В расчетах констант скорости реакции пренебрегали эффектом сублимации тетрафторида урана и разложения уранилфторида. При каждой температуре⁷⁵ скорость сублимации тетрафторида урана была в 50 раз меньше, чем скорость реакции уранилфторида урана с кислородом. Скорость разложения уранилфторида также незначительна в изучаемом интервале температур. Следовательно, при температурах, когда не образуется UF_5 , единственной является реакция:



Побочная реакция: $\text{UF}_4 + \text{UF}_6 = 2\text{UF}_5$ была обнаружена лишь выше 750°. Количество тетрафторида урана, участвующее в этой реакции, возрастает от 1% при 750° до 30% при 815°. Оценена стандартная теплота реакции по уравнению $\Delta H^\circ = 22,060 + 27,1 T - 17,1 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 158,3 \cdot 10^4 T^{-1}$, оказавшаяся между 550 и 815° ≈ 5 ккал/моль UF_4 .

Тетрафторид урана взаимодействует с элементарным фтором.

Лабатон и Джонсон⁷⁷ установили, что реакция получения UF_6 из тетрафторида проходит через стадию образования промежуточных фторидов. Полученные промежуточные фториды подвергались дальнейшему фторированию, и при это оказалось, что скорость фторирования для них ниже скорости фторирования тетрафторида.

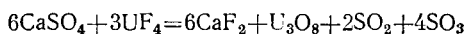
Галюидофториды, такие как ClF_3 , BrF_3 и др., реагируют с тетрафторидом урана. Реакция тетрафторида урана с трифторидом хлора исследовалась при температурах от 17 до 193° по изменению веса твердой фазы⁷⁸. Скорость реакции проходит через максимум при 105°, падает до минимума при 148° и затем снова возрастает. Падение скорости реакции при температурах между 100 и 150° объясняется тем, что скорость реакции трифторида хлора с промежуточными фторидами, вероятно, ниже скорости реакции с тетрафторидом урана, как это наблюдалось при фторировании тетрафторида урана фтором.

При 17—58° и 156—194° в пределах экспериментальной точности применимо уравнение Аррениуса, касающееся константы скорости и температуры реакции. Энергии активации реакции фторирования, найденные для тетрафторида урана, полученного гидрофторированием, равны 5,6 и 3,4 ккал/моль. Показано, что при температурах, близких к комнатной, должно существовать линейное соотношение между скоростью реакции и парциальным давлением трифторида хлора. В исследованных пределах скоростей газа линейная скорость последнего не оказывает влияния на скорость реакции. Сравнение результатов для реакции тетрафторида урана с трифторидом хлора с результатами для реакции со фтором показывает, что фторирование трифторидом хлора протекает при гораздо более низких температурах, чем фторирование фтором. Энергия активации также ниже, чем для реакции тетрафторида урана со фтором для одного и того же образца (5,6 и 3,4 ккал/моль против 19,1 ккал/моль). Сравнение констант скоростей реакции после приведения значений к одному парциальному давлению показывает, что фторирование трифторидом хлора в 160 раз быстрее фторирования фтором (при 265°). При более высоких температурах разница между скоростями реакций была бы меньше, так как скорость реакции тетрафторида урана со фтором возрастает быстрее, чем скорость реакции с трифторидом хлора.

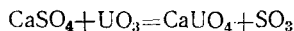
Реакция тетрафторида урана с трифторидом брома, как установили Шарп и Эмелеус⁷⁹, проходит быстро и количественно с образованием гексафторида урана.

Тетрафторид урана взаимодействует с CCl_4 ¹⁷ при 420° в инертной атмосфере. В результате реакции образуется монохлортрифторид урана UClF_3 , который получается также и в результате взаимодействия тетрафторида с тетрахлоридом урана при нагревании в инертной атмосфере.

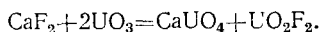
При нагревании смеси UF_4 с CaSO_4 в мольном отношении 1 : 2 в атмосфере гелия до 715—730° в графитовом тигле происходит энергичная реакция, завершающаяся в течение 3 часов⁸⁰. Главными продуктами являются CaF_2 , U_3O_8 , SO_2 , SO_3 идентифицированные рентгенографическим и химическим анализами. Потеря в весе соответствует уравнению:



Количество выделившегося SO_2 в результате реакции превышает требуемое уравнением. Это можно объяснить, по-видимому, тем что SO_3 восстанавливается материалом тигля, в котором проводилась реакция. Кроме того, в продуктах реакции обнаружено небольшое количество CaUO_4 и следы UO_2F_2 . Присутствие данных соединений можно объяснить, вероятно, тем, что промежуточный продукт взаимодействия UO_3 реагирует с CaSO_4 и CaF_2 с образованием CaUO_4 и UO_2F_2 по реакции:



и



Значение тетрафторида в атомной промышленности определяется тем, что металлический уран получается посредством металлотермического процесса с применением кальция или магния⁸¹. На основании термодинамических расчетов Дубровин и Евсеев⁸² пришли к выводу, что реакция восстановления тетрафторида урана магнием при 1400° будет протекать практически полностью в сторону образования металлического урана и MgF_2 , так как равновесное давление паров магния при этой температуре очень мало (0,8 мм рт. ст.). Чем выше давление паров магния, тем скорее и полнее за время реакции, исчисляемое десятками секунд, будет проходить восстановление.

4. ДВОЙНЫЕ ФТОРИДЫ

Двойные фториды получают при осаждении тетрафторида урана из водных растворов в присутствии фторидов металлов или сплавлением UF_4 с фторидом металла.

Наиболее изучены из двойных соединений аммониевое, натриевое и калиевое производные.

Хлопин и Герлинг⁶², Хлопин и Ященко⁶³ синтезировали соль $UF_4 \cdot NH_4F$ посредством электрохимического восстановления раствора фтористого уранила в плавиковой кислоте в присутствии фтористого аммония. Воздушно-сухой осадок практически не менял своего состава $NH_4UF_5 \cdot 0,5 H_2O$ при нагревании до 105° . Авторы определили электропроводность и pH растворов этого соединения. Из полученных результатов рассчитана растворимость в воде при 25° , оказавшаяся равной 1,4 мол./л и молекулярная электропроводность. Авторы считают, что данные по электропроводности и pH раствора уранаммониевого соединения указывают на то, что в водных растворах NH_4UF_5 распадается на фтористый аммоний и фторид урана. Щелочи легко разлагают растворы этого соединения. Двойной фторид урана и аммония растворяется медленно в соляной, серной и азотной кислотах. В концентрированных растворах Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ указанный двойной фторид растворяется хорошо⁸³. Определение растворимости затрудняется легкой окисляемостью U^{IV} до UO_2^{2+} . Наличие уранилфторида в растворе препятствует растворению двойного фторида. Аналогичные явления наблюдаются и при растворении NH_4UF_5 в растворах углекислого аммония и натрия. Значения растворимости для насыщенных растворов NH_4UF_5 (в расчете на безводный UF_4) в концентрированных растворах Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ (9,5%), $(NH_4)_2CO_3$ соответственно равны 6,6; 2,4 и 5,0 г на 100 мл раствора. Было также замечено, что при разбавлении таких растворов происходит гидролиз, при этом выпадает гидрат закиси. При разбавлении раствора холодной водой в 6—12 раз происходит осаждение бледно-зеленого осадка, который постепенно переходит в черный. При разбавлении горячей водой выпадает сразу черный осадок. Причина разной окраски осадка не установлена. При действии уксусной кислоты на карбонатный раствор NH_4UF_5 происходит выпадение осадка, нерастворяющегося в избытке кислоты. Щавелевая кислота не вызывает появления осадка вследствие образования хорошо растворимого щавелево-кислого комплекса. При нагревании карбонатные растворы двойного фторида претерпевают полное (в случае $(NH_4)_2CO_3$) или частичное (Na_2CO_3 и др.) разложение с выделением гидроокиси четырехвалентного урана.

Двойные соединения типа $UF_4 \cdot nMeF$ обнаружены в ряде систем^{5, 6, 84-89}, изучавшихся в связи с применением смеси расплавленных фторидов для извлечения урана из отработанных топливных элементов.

Системы $NaF-UF_4$, $LiF-UF_4$ ⁸⁸ были исследованы методами простого и дифференциального термического анализа, закалки, оптической идентификации твердых фаз, рентгеноструктурного и визуального политермического анализа.

В системе $LiF-UF_4$ (рис. 1) установлено образование только инконгруэнтно плавящихся соединений с перитектическими точками: $4LiF \cdot UF_4$ с 26 мол. % UF_4 и 500° ; $7LiF \cdot 6UF_4$ с 40 мол. % UF_4 и 610° , а также $LiF \cdot 4UF_4$ с 57% мол. UF_4 , 775° . Эвтектика $4LiF \cdot UF_4$ и $7LiF \cdot 6UF_4$ обра-

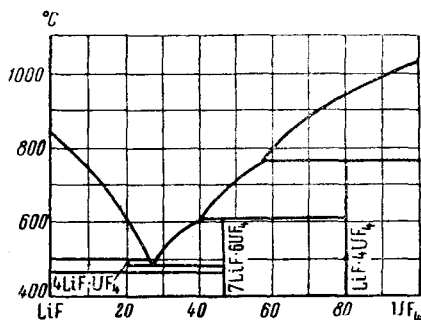


Рис. 1. Система $LiF-UF_4$ ⁸⁸

зуется при 27 мол. % UF_4 и 490° . Найдено, что при 470° $4\text{LiF} \cdot \text{UF}_4$ распадается на LiF и $7\text{LiF} \cdot 6\text{UF}_4$. При закалке образцов с 20—32 мол. %

UF_4 от температуры $>490^\circ$ образуется метастабильная фаза предположительного состава $3\text{Li} \cdot \text{UF}_4$.

В системе $\text{NaF}-\text{UF}_4$ (рис. 2) установлено образование конгруэнтно плавящихся соединений $3\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$ при 625° и $7\text{NaF} \cdot 6\text{UF}_4$ при 718° ; инконгруэнтно плавящихся соединений с перитектическими точками $2\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$ при 32,5 мол. % UF_4 и 648° , $5\text{NaF} \cdot 3\text{UF}_4$ 37 мол. % UF_4 и 673° . Эвтектики оказались при 21,5 мол. % UF_4 и 618° , 28 мол. % UF_4 и 623° и 56 мол. % UF_4 и 680° . В твердой фазе

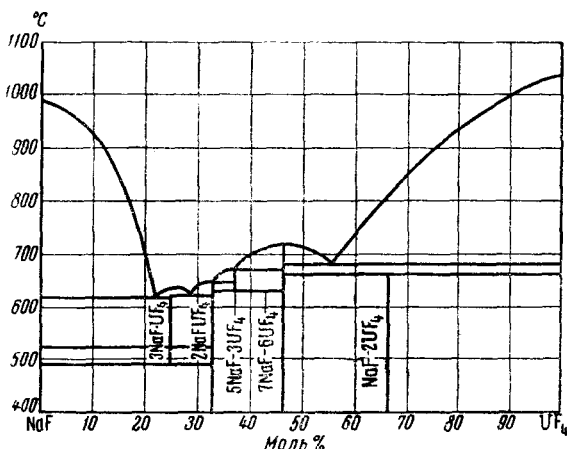


Рис. 2. Система $\text{NaF}-\text{UF}_4$ ⁸⁸

существует соединение $\text{NaF} \cdot 2\text{UF}_4$, распадающееся при 660° на $7\text{NaF} \cdot 6\text{UF}_4$ и UF_4 . Соединение $3\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$ имеет полиморфное превращение при 528° , при 497° распадается на NaF и $2\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$. Соединение $5\text{NaF} \cdot 3\text{UF}_4$

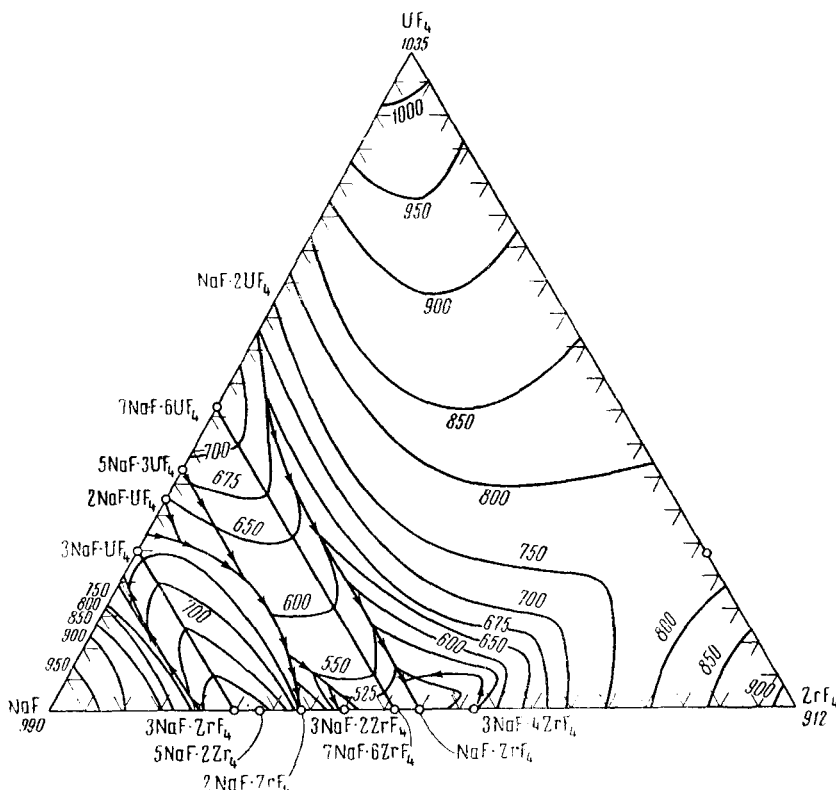


Рис. 3. Система $\text{NaF}-\text{ZrF}_4-\text{UF}_4$ ⁸⁹

при 630° распадается на $2\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$ и $7\text{NaF} \cdot 6\text{UF}_4$. Фаза $\alpha\text{-}2\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$, описанная Захарианом ⁸⁷, в действительности является соединением $5\text{NaF} \cdot 3\text{UF}_4$, а фаза $\gamma\text{-}2\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$ метастабильна. Авторы ⁸⁸ отрицают

соединение $\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$, полиморфизм $2\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$ и наличие твердых растворов от 33,3 до 40 мол % UF_4 , о которых сообщалось ранее⁸⁷.

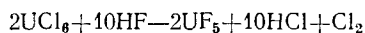
Изучено фазовое равновесие в системах $\text{UF}_4\text{—ZrF}_4$ и $\text{NaF—ZrF}_4\text{—UF}_4$ ⁸⁹. При помощи методов термического, дифференциально-термического, микроскопического, оптического и рентгеновского анализов, а также химического анализа фаз, отделенных от расплава фильтрованием при высокой температуре, построены равновесные диаграммы состояния систем $\text{UF}_4\text{—ZrF}_4$, $\text{NaF—ZrF}_4\text{—UF}_4$ (рис. 3). Система $\text{UF}_4\text{—ZrF}_4$ образует непрерывный ряд твердых растворов с минимумом т. пл. 765° при 77% ZrF_4 . Разрезы тройной системы $3\text{NaF} \cdot \text{ZrF}_4\text{—}3\text{NaF} \cdot \text{UF}_4$, а также системы $7\text{NaF} \cdot 6\text{ZrF}_4\text{—}7\text{NaF} \cdot 6\text{UF}_4$ представляют собой непрерывные твердые растворы. Поля первичных выделений твердых растворов $3\text{NaF} \cdot \text{U}(\text{Zr})\text{F}_4$, $7\text{NaF} \cdot 6\text{U}(\text{Zr})\text{F}_4$ и $\text{U}(\text{Zr})\text{F}_4$ занимают $\sim 90\%$ поверхности ликвидуса. Тройных эвтектик и тройных соединений в системе не найдено.

Растворимость благородных газов (He , Xe) в расплаве $\text{NaF—ZrF}_4\text{—UF}_4$ (50—46—4 мол. %) изучена в интервале давлений 0,5—2,0 атм. при 600, 700 и 800° ⁹⁰. Растворенный газ вытеснялся из расплава фторидов другим инертным газом, и концентрация его в последнем измерялась методом масс-спектрометрии. Было найдено, что растворимость газов линейно возрастает с давлением, понижается с уменьшением атомного веса и повышается с температурой. Постоянная Генри $K \cdot 10^8$ в моль/см³ расплава при атмосферном давлении равна 20, 27, 41 для He и 2,0, 4,0 и 6,5 для Xe при 600, 700, 800° .

5. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФТОРИДЫ

Под промежуточными фторидами подразумеваются соединения с отношением фтора к урану отвечающим формуле UF_n , где $4 < n \leq 5$. В качестве индивидуальных соединений в литературе приводятся $\text{U}_4\text{F}_{17}(\text{UF}_{4,25})$, $\text{U}_2\text{F}_9(\text{UF}_{4,5})$ и UF_5 . Кроме этих соединений имеются вещества с более произвольными отношениями фтора к урану, что вызывает сомнение в их индивидуальности и дает основание думать о внедрении ионов фтора в кристаллическую структуру тетрафторида.

Относительно способов получения этих соединений имеется лишь ограниченное количество сведений. К числу наиболее ранних относится сообщение Руфа и Хайнцельмана² о реакции между безводным жидким фтористым водородом и пентахлоридом урана. В этом случае получающийся пентафторид урана диспропорционирует на UF_6 и UF_4 . Этот способ нашел дальнейшее развитие в работе Кериджнена⁹¹. Согласно его данным, при обработке хлоридов UCl_5 и UCl_6 безводным HF при температурах от -33 до $+25^\circ$ получается пентафторид, который освобождали от летучих продуктов реакции путем нагревания в вакууме. Реакции, проходящие при этом, носят характер галогидной конверсии с восстановлением:



Агрон и Веллер⁹² сообщили условия образования U_4F_{17} при реакции между UF_4 и UF_6 . Авторы определяют эти условия выражениями: $12,75 T - T \lg P \leq 7143$ и $13,68 T - T \lg P \geq 7315$, где T выражена в $^\circ\text{K}$ и P — в мм рт. ст. для паров UF_6 . В других условиях образуются U_2F_9 и UF_5 в модификациях α и β . Подобное взаимодействие может быть проведено между жидким гексафторидом и тетрафторидом. При $100\text{—}125^\circ$ и времени реакции, равной неделе, получается $\beta\text{-UF}_5$, однако при условии проведения реакции в течение времени, недостаточного для достижения равновесия, получается U_2F_9 .

Образование промежуточных фторидов происходит при фторировании тетрафторида $\text{UF}_4 + \frac{1}{2}\text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_5$. Эта реакция идет при температуре

ниже той, при которой главным образом получается гексафторид (350—360°). Эти общие представления в настоящее время уточняются. Лабатон и Джонсон⁷⁷ к химизму фторирования подошли с кинетической точки зрения. Было найдено, что при 220° какие-либо реакции между фтором и тетрафторидом не идет. Между тем, при 300° и 42 мм рт. ст. давления гексафторида реакция между UF_6 и UF_4 идет с образованием промежуточных фторидов. В зависимости от способа приготовления препаратов, использовавшихся в этой работе (дегидратация $UF_4 \cdot 2,5H_2O$, гидрофторирование двуокиси) получались фториды состава — $UF_{4,52}$ — $UF_{4,12}$. Такие же составы получались при фторировании UF_4 фтором. Образование промежуточных фторидов в процессе получения гексафторида объясняется тем, что в толщине слоя тетрафторида концентрация фтора ниже, чем на поверхности, в то же время концентрация UF_6 будет достаточной для образования промежуточных фторидов, как результат реакции между UF_6 и UF_4 . Показано, что скорость реакции зависит от температуры. Значения константы скорости, согласно выражению Аррениуса, хорошо укладываются на прямую линию диаграммы $\ln K - 1/T$ (где K — константа скорости, T дано в °К). Определенные величины энергии активации для трех образцов UF_4 колебались в пределах от 15,5 до 19,9 ккал/моль. Повышенное значение энергии активации отвечало образцам с увеличенной кристаллической сложностью, что было установлено рентгеновским анализом. Образование промежуточных фторидов при получении гексафторида из тетрафторида представляется, в первой стадии, как результат абсорбции фтора на поверхности частиц фторируемого материала и проникновения далее фтора в кристаллическую ячейку тетрафторида. Составы таких соединений могут не отвечать стехиометрическим отношениям.

ТАБЛИЦА 1

Кристаллохимические и термодинамические характеристики промежуточных фторидов урана

Соединение	Структура ^{93, 94}	Термодинамические характеристики ¹⁰			Примечание
		ΔH_{298° , ккал/моль	S_{298° , э. е.	ΔH_{298° , ккал/моль	
α -форма UF_6	Тетраг. симм. размеры ячейки $a = 6,512 \pm 0,001 \text{ \AA}$ $c = 4,463 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$-483,7 \pm 1,3$	$48,0 \pm 0,4$	$-458,2 \pm 1,4$	переход $\alpha \rightarrow \beta$ неизвестен
β -форма UF_5	Тетрагон. симм. размер ячейки $a_1 = 11,450 \pm 0,002 \text{ \AA}$ $c = 5,198 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$-485,2 \pm 1,4$	$43,3 \pm 0,5$	$-458,7 \pm 1,5$	переход $\alpha \rightarrow \beta$ происходит при $t > 125^\circ$ при давлении диспропорции 1,76 мм рт. ст.
U_2F_9	Кубич. симм. смешан. кристаллы ($U_{0,5}^{4+} + U_{0,5}^{5+}$) $F_{4,5}$ или ($U_{0,75}^{4+} + U_{0,25}^{6+}$) $F_{4,5}$ $a = 8,454 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$-933,8 \pm 3$	$75,3 \pm 0,6$	$-884,0 \pm 3$	
U_4F_{17}	Не установлена	-1820 ± 4	$149 \pm 0,6$	$-1727,5 \pm 4$	Черный препарат; все атомы урана структурно эквивалентны и, таким образом, имеют промежуточную валентность 4,5

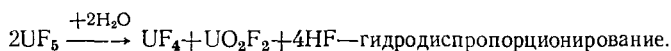
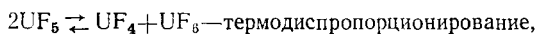
А. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Из приведенного обзора получения промежуточных фторидов видно, что к числу таких фторидов урана следует отнести соединения U_4F_{17} (с известной степенью вероятности), U_2F_9 , выступающего также в черной модификации, и UF_5 (α - и β -формы).

В табл. 1 приводятся кристаллохимические и термодинамические характеристики этих соединений.

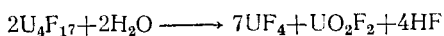
Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Характерным химическим свойством промежуточных фторидов является их диспропорционирование, проявляющееся в условиях нагревания и растворения:



Оба процесса связаны с тем, что в промежуточных фторидах уран находится в шестивалентном и четырехвалентном состояниях. Термодиспропорционирование имеет определенную упругость летучей составной части (соединения UF_6). Данные Агрона⁹² укладываются на прямолинейный график $\lg P - 1/T$, приводимый ниже (рис. 4). Как видно из диаграммы наиболее устойчивым соединением является U_4F_{17} , при 300° упругость его диспропорционирования $\sim 1,5$ мм в то время как для α - $UF_5 \sim 400$ мм.

Гидродиспропорционирование для различных промежуточных фторидов проходит с разной скоростью; U_4F_{17} менее реакционноспособен, чем U_2F_9 и UF_5 , реакция гидродиспропорционирования в этом случае проходит по схеме:



Черные образцы U_2F_9 подвергаются действию воды лишь при кипении. Промежуточные фториды обнаружены при восстановлении гексафторида урана до тетрафторида, например, водородом или CCl_4 . Таким образом, они принимают участие в этих процессах и могут восстанавливаться до UF_4 . Указанными сведениями исчерпываются данные о химических свойствах этих соединений.

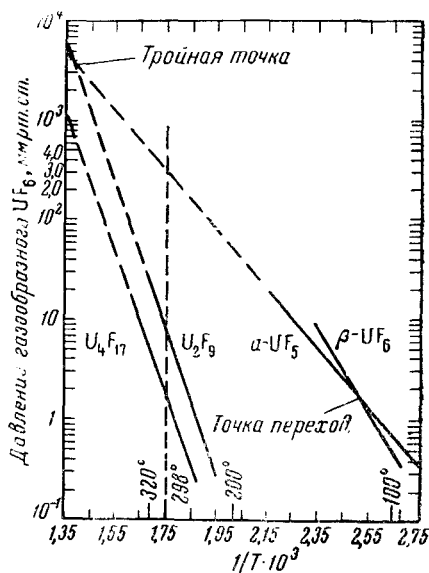


Рис. 4. Давления диспропорционирования U_4F_{17} , U_2F_9 , α - UF_5 , β - UF_5 ¹⁰

6. ГЕКСАФТОРИД УРАНА

А. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Все способы получения гексафторида урана могут быть рассматриваемы с точки зрения применения того или иного фторирующего реагента. В качестве последних выступают: 1) газообразный фтор; 2) галоидофториды как в жидком, так и в парообразном состоянии (ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 , JF_7 и др.); 3) некоторые фториды металлов; 4) фтористый водород.

Для получения гексафторида при помощи газообразного фтора используют разные урансодержащие материалы. Руфф и Хайнцельман² подвергали фторированию металлический уран или его карбид. Практически любое соединение урана при соответствующих условиях фторируется свободным фтором с получением гексафторида (например, закись-окись, двуокись, UF_4 ^{46, 48, 95, 96}, промежуточные фториды, оксифторид⁹⁷, а также диуранат натрия).

Из числа других урановых соединений, предложенных для использования их в качестве исходных материалов при получении гексафторида урана, упоминаются двойные соли типа KUF_5 и K_2UF_6 . Реакция фторирования проводится⁹⁸ при 200—400°.

Следующими по своему значению стоят способы фторирования, базирующиеся на применении галоидофторидов. Отличием процессов с использованием галоидофторидов является возможность проведения реакции в конденсированной фазе.

По этим соображениям жидкие галоидофториды нашли широкое применение в технике фторирования^{99–105}. Фторирование при помощи известных в настоящее время галоидофторидов возможно как в газовой фазе (например, $ClF_{3\text{газ}} + U_{\text{тв}}$), так и в конденсированной системе (например, $BrF_3 + U_{\text{тв}}$). В целях фторирования металлического урана известно применение трифторида хлора, трифторида и пентафторида брома.

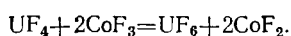
Галоидофториды применяются главным образом для извлечения урана из облученных тепловыделяющих блоков ядерных реакторов^{4, 84, 105–108}. В процессе растворения облученного урана в галоидофторидах образуются летучие и нелетучие фториды осколочных элементов и тетрафторид плутония. Эти примеси будут сопровождать гексафторид урана в процессе его отгонки от нелетучих фторидов. Остаток, состоящий из нелетучих фторидов, может быть переведен в раствор путем обработки азотнокислым алюминием. Такое растворение основано на известной реакции¹⁰⁹, предложенной одним из авторов этой статьи:



где R — осколочные элементы. Дальнейшая переработка такого раствора с целью извлечения плутония и осколочных элементов возможна экстракционным способом с применением радиационноустойчивых экстрагентов.

Необходимо отметить, что галоидофториды находят применение для получения ряда фторидов различных элементов^{110–114}. Их роль как фторирующих агентов возрастает ввиду значительных преимуществ в сравнении с фторированием элементарным фтором. Авторами настоящей статьи был осуществлен синтез ряда высших фторидов переходных элементов при помощи трехфтористого хлора и брома и показаны преимущества такого пути синтеза^{115–117}.

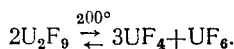
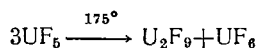
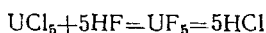
С точки зрения синтетических работ представляет интерес взаимодействие между некоторыми высшими фторидами металлов и фторимруемым соединением, например, UF_4 . При добавлении к тетрафториду урана, нагретому до 400°, трифторида кобальта в количестве 2 молей CoF_3 на 1 моль UF_4 , образуется UF_6 , согласно уравнению:



Гексафторид урана отгоняется, а CoF_2 регенерируется до CoF_3 действием элементарного фтора. Подобным же образом возможно применение дифторида серебра, трифторида палладия, гексафторида платины.

Получение гексафторида урана при использовании в качестве фторирующего агента только фтористого водорода (без дальнейшего при-

менения элементарного фтора) основано на обменных реакциях с последующим диспропорционированием. Таким образом UF_6 был впервые получен из пентахлорида урана Руффом и Хайнцельманом². Образование гексафторида урана отвечает следующей схеме:



Как видно из приведенной схемы, гексафторид урана можно легко отделить от тетрафторида урана простым нагреванием, а избыточный фтористый водород — фракционной перегонкой.

Б. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гексафторид урана в обычных условиях представляет собой белое кристаллическое летучее вещество, возгоняющееся без плавления. Известные гексафториды актинидов UF_6 , NpF_6 и PuF_6 — соединения, близ-

ТАБЛИЦА 2

Физические свойства гексафторидов¹²¹

Гексафторид	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Давление пара при 0°C, мм рт. ст.	Давление пара при температуре плавления, мм рт. ст.
MoF_6	17,4	35,0	—	—
WF_6	2,3	17,06	370,7	414,9
UF_6	64,0*	56,5	17,5	1137,9**
NpF_6	54,4*	55,2	20,8	754,9**
PuF_6	50,8*	62,2	17,6	533,0**

* Т. о.йная точка.

** Давление пара в тройной точке.

кие по своим физическим и химическим свойствам. С другой стороны, гексафторид урана является аналогом высших фторидов элементов подгруппы хрома: MoF_6 , WF_6 . Особенность гексафторидов актинидов выражается в их меньшей устойчивости и большей реакционной способно-

ТАБЛИЦА 3

Уравнение	Температурный интервал, °C	Ссылка на литературу
Твердый UF_6		
$\lg P_{\text{мм}} = \frac{2751}{T} - 75,0e^{2560/T} - 1,01 \lg T + 13,797$	—15+65	160
$\lg P_{\text{мм}} = 10,023 - \frac{2486}{T} + 0,0012 T$	0—+34,6	159
$\lg P_{\text{мм}} = 6,38363 + 0,0075377 t - 942,76 (t - 183,416)$		158
$\lg P_{\text{мм}} = -(3123,479/T) + 21,87103 - 3,77962 \lg T$		157
Жидкий UF_6		
$\lg P_{\text{мм}} = -1946/T - 0,00492T + 0,934 \lg T + 8,123$	65—100	160
$\lg P_{\text{мм}} = 6,99464 - 1126,288 (t + 221,963)$	64—116	158
$\lg P_{\text{мм}} = 7,69069 - 1683,165 (t + 302,148)$	>116	158
$\lg P_{\text{мм}} = -(2065,679/T) + 18,600033 - 3,72662 \lg T$		157

сти ¹¹⁸⁻¹²². Физические величины, характеризующие фазовые состояния этих соединений, приводятся в табл. 2 по данным Уэйнстока и Мальма ¹²¹.

Температуры плавления и кипения гексафторида урана определялись неоднократно ^{2, 123-125}, и все сообщаемые величины, с учетом трудности измерений, весьма близки друг к другу, за исключением первоначальных данных, сообщенных Руффом и Хайнцельманом ².

Давление пара гексафторида урана в широком диапазоне температур (для жидкого и твердого агрегатного состояния) определялось многими авторами ¹²¹⁻¹²⁸. В целом результаты удовлетворительно согласуются между собой. Величины давления пара твердого и жидкого гексафторида урана при разных температурах, охватывающие весь исследованный температурный интервал, описываются, по последним литературным данным, уравнениями (табл. 3).

Значения критической температуры и давления для гексафторида урана определялись в работах Оливера, Мильтона и Грисарда ¹²⁶ и Леувеллина ¹²⁸: критическая температура равна $230 \pm 0,2^\circ$, критическое давление — $45,5 \pm 0,5$ атм. Критическая температура по Леувеллину равна $245 \pm 5^\circ$.

В. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Теплота образования:

$$U_{\text{мет}} + 3F_{2\text{газ}} = UF_{6\text{газ}}$$

равна — 505 ± 3 ккал/мол.

По данным Леувеллина ¹²⁸, теплота сублимации твердого UF_6 выражается уравнением: $\lambda_T = 12\,600 - 875\,600 \cdot e^{-2560/T} - 2\,T$ ккал/моль, а теплота парообразования жидкого UF_6 уравнением: $\lambda_T = 8890 - 0,0225\,T^2 + 1,85\,T$ ккал/моль. Автор отмечает, что последнее уравнение не удовлетворяет условию $\lambda_T = 0$ при критической температуре; было предложено эмпирическое уравнение: $\lambda_T = 6920 - 5,3\,(t - 65) - 0,184\,(t - 65)^2$ ккал/моль, удовлетворяющее условию $\lambda_T = 0$.

Числовые значения теплоты сублимации и испарения по данным различных авторов ^{125, 126, 128, 129} приведены в табл. 4.

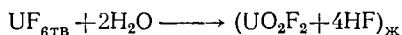
ТАБЛИЦА 4
Теплоты сублимации и испарения UF_6

Температура, °К	Теплота, ккал/моль	Ссылки на ли- тературу	Температура, °С	Теплота, ккал/моль	Ссылка на литератур у
Теплота сублимации			Теплота испарения		
223	12,145	128	337	6,820	126
253	12,075	128	338	6,920	128
273	12,220	125	340	6,859	129
273	11,980	128	343	6,890	128
273,16	12,023	129	348	6,487	125
293	11,870	128	350	6,671	129
298	11,970	125	363	6,670	128
298	11,800	126	370	6,404	129
298,16	11,872	129	383	6,310	128
313	11,730	128			
323	11,580	125			
329,56	11,500	126			
330	11,537	129			
333	11,530	128			
337	11,380	126			

Теплота сублимации и испарения в тройной точке равны соответственно 11,38 и 6,82 ккал/моль, отсюда теплота плавления: $\lambda_{\text{плавл.}} = \lambda_{\text{субл.}} - \lambda_{\text{исп.}} = 4,56$ ккал/моль¹²⁵.

Непосредственное калориметрическое определение теплоты плавления дало ту же самую величину.

Теплоту гидролиза по схеме:



определили Попов, Костылев и Карпова⁷¹, она равна $50,22 \pm \pm 0,051$ ккал/моль.

Теплопроводность газообразного UF_6 соответствует уравнению $K = (1,459 + 0,00614t) \cdot 10^{-5}$ кал.см⁻¹сек⁻¹град⁻¹. Отдельные значения теплопроводности для парообразного UF_6 приведены ниже: 5° — 1,42; 105° — 1,94¹²⁸; теплопроводность жидкого UF_6 известна для одной температуры (72°) и равна $3,83 \pm 3\% / 10^{-4}$ кал.см⁻¹сек⁻¹град⁻¹.

г. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Плотность жидкого гексафторида урана в тройной точке равна 3,624 г.см⁻³¹²⁸, что согласуется с величиной, найденной в более ранней работе¹³⁰. Определение плотности газообразного UF_6 подтвердило, что последний состоит из неассоциированных молекул.

Вязкость жидкого и газообразного UF_6 измерена в интервале температур 0—200°¹²⁸.

Структура UF_6 . Вопрос о структуре молекулы гексафторида урана не получил до настоящего времени окончательного решения. Ряд авторов^{131, 132} интерпретируют данные электронографических исследований гексафторида урана, исходя из модели ромбической бипирамиды. В других работах^{133, 134} предполагается, что молекула гексафторида урана может существовать в форме неправильного октаэдра с тремя короткими (1,87 Å) и тремя длинными (2,17 Å) связями. Не исключена возможность модели молекулы UF_6 с центром инверсии, обладающей двумя короткими (1,87 Å), двумя средними (2,12 Å) и двумя длинными (2,22 Å) связями. Имеются высказывания¹³⁵, что электронная конфигурация урана допускает возможность формирования структуры UF_6 по типу правильного октаэдра. Развитие теории электронной дифракции показало, что молекула гексафторида урана скорее находится в соответствии со структурой молекулы типа правильного октаэдра¹³⁶. Расстояние U—F в молекуле гексафторида урана равно 1,994 Å¹²¹. На основании числа активных линий в спектрах инфракрасного и комбинационного рассеивания, а также поглощения, можно сделать вывод о том, что гексафторид урана имеет полностью симметричную структуру^{137, 138}. Однако величина дипольного момента, равная нулю¹³⁹, не согласуется со строением модели в форме правильного октаэдра. Ряд работ^{123, 140} посвящены изучению спектра поглощения гексафторида урана в видимой и ультрафиолетовой областях.

Шереметьев¹⁴¹ показал, что спектр поглощения газообразного и твердого UF_6 в видимой и ближней ультрафиолетовой областях состоит из перекрывающихся друг друга полос поглощения. Отсюда автор делает вывод, что электроколебательные уровни энергии молекулы UF_6 имеют размытый характер и мало меняются с понижением температуры от комнатной до 88° К. Структура полосы поглощения 407—347 $m\mu$ идентична для парообразного и твердого UF_6 , и это подтверждает принадлежность кристаллов гексафторида урана к типу молекулярных кристаллов^{141, 142}. Полагая, что структура молекулы UF_6 относится к симметрии точечной группы O_h (правильный октаэдр), следует считать, что шесть основных колебаний такой частицы распределены следующим образом: три принадлежат валентным и три — деформационным колеба-

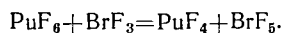
ниям^{143, 144}. Экспериментальные данные, полученные Шереметьевым¹⁴¹, не вполне согласуются с расчетами, произведенными ранее¹³⁸. На основании данных частоты спектра поглощения автор высказывает предположение, что структура молекулы UF_6 не вполне соответствует модели правильного октаэдра.

Уэйнсток и Малм¹²¹ дали обзор структур ряда гексафторидов, в том числе PuF_6 и NpF_6 . На основании данных по изучению инфракрасного спектра поглощения, магнитной восприимчивости и электронной дифракции делается вывод о том, что молекула UF_6 (так же как и PuF_6 и NpF_6) построена по типу правильного октаэдра точечной группы O_h . Трактовка строения молекулы гексафторида урана как правильного октаэдра позволяет обосновать отсутствие ассоциации у UF_6 .

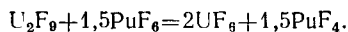
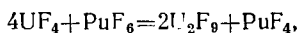
Д. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гексафторид урана весьма реакционноспособное вещество. Химические свойства гексафторида урана во многих отношениях аналогичны свойствам высших фторидов актинидов и элементов подгруппы хрома.

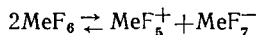
По устойчивости к диссоциации на фтор и низшие фториды рассматриваемые гексафториды можно расположить в ряд¹²⁰: PuF_6 — NpF_6 — UF_6 — MoF_6 — WF_6 . Трифторид брома фторирует соединения урана, молибдена и вольфрама с образованием гексафторидов, в то время как гексафторид плутония выступает фторирующим агентом для BrF_3 по реакции:



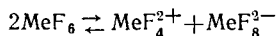
Гексафторид плутония обладает способностью фторировать низшие фториды всех тех элементов, которые стоят в рассмотренном ряду правее PuF_6 до высших. Например, тетрафторид урана фторируется гексафторидом плутония до UF_6 ¹²¹.



Гексафторид нептуния лишь частично фторирует BrF_3 до BrF_5 . Последние количественные исследования позволяют высказать предположение о двух возможных, но не обязательных процессах самоионизации гексафторидов:

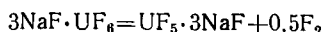


и



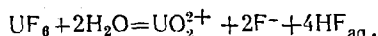
Оба процесса ведут к образованию ионов, которые могут иметь определенную степень устойчивости. Доказательством возможности подобной ионизации явилось получение солей, содержащих подобные ионы. Однако в настоящее время соли подобного типа получены лишь для урана: $2RbF \cdot UF_6$, $3AgF \cdot UF_6$, $3NaF \cdot UF_6$, $3KF \cdot UF_6$.

Гексафторид урана при взаимодействии с высокодисперсным фторидом натрия при 100° образует комплекс состава $3NaF \cdot UF_6$ ^{5, 145-147}; между 80 и 320° давление диссоциации этого комплекса на UF_6 и NaF равно: $\lg P_{\text{д.д.}} = 10,88 - 50,90/T$ и $\Delta H = -23,2$ ккал/моль. Температура, при которой давление пара достигает 760 мм рт. ст., равна 363° . При нагревании $3NaF \cdot UF_6$ в токе азота или фтора до 400° , выделяется почти весь содержащийся в комплексе гексафторид урана. При нагревании $3NaF \cdot UF_6$ ($245-345^\circ$) под избыточным давлением UF_6 проходит реакция:



Дальнейшее восстановление урана до четырехвалентного проходит при нагревании (под избыточным давлением UF_6) до 550° .

В качестве основного свойства UF_6 выступает способность его к гидролизу, по схеме:



В результате гидролиза образуются уранилфторид и фтористый водород.

Система UF_6 — HF исследовалась^{148, 149} политермическим методом с построением диаграммы состояния (рис. 5). Исследование ставилось

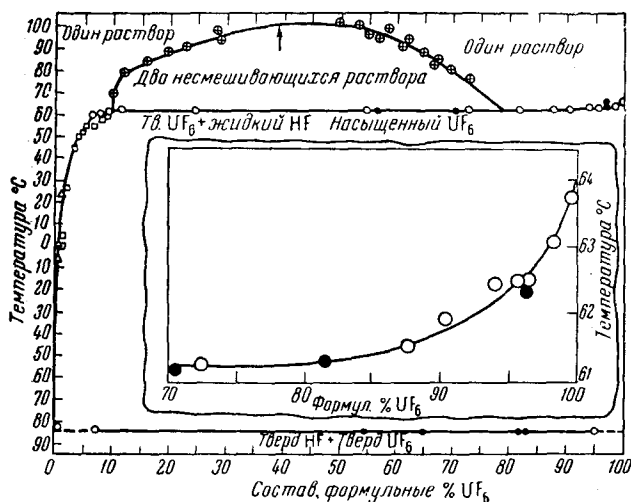


Рис. 5. Диаграмма состояния системы UF_6 — HF ¹⁴⁹

в условиях измерения давлений, и таким образом на диаграмме состояния представилась возможность нанести изобары. Как видно из диаграммы, система имеет область образования несмешивающихся растворов, начинающихся с $61,2^\circ$ в диапазоне концентраций от 10 ± 5 до 80 ± 3 формульных процентов UF_6 . Составы в пределах 40 — 50 форм.% обладают наивысшей температурой расслаивания (101°). В области низких температур отмечается эвтектика с т. пл.— 85° и содержанием UF_6 менее $0,5$ форм.%. В системе не обнаружено химических соединений между HF и UF_6 , что позволяет производить их разделение простой разгонкой. Растворимость в системе: гексафторид во фтористом водороде растворяется до 10 форм.% и фтористый водород в гексафториде до 20% (граница концентраций расслаивания).

Реакции восстановления относятся к числу характерных химических свойств. Согласно наблюдениям Руффа и Хайнцельмана², гексафторид урана при комнатной температуре восстанавливается газообразным водородом до UF_4 . Однако эти сведения не подтвердились: попытки восстановления UF_6 газообразным водородом в интервале от -78 до $+100^\circ$, при применении в качестве катализатора следов воды и технического UF_4 , не привели к положительным результатам⁵⁸. В дальнейшем Досон, Ингрэм и Биркамшоу подробно исследовали реакцию взаимодействия гексафторида урана с водородом. На основании термодинамических расчетов авторы пришли к выводу, что реакция восстановления гексафторида урана водородом должна пройти полностью, но что она зависит от температуры. Подобные же расчеты для реакции $\text{UF}_4 + 2\text{H}_2 = \text{U} + 4\text{HF}$ показали, что при 25° равновесие сдвинуто влево, в области же 1000° — оно имеет обратное направление. Авторы экспериментально проверили взаимодействие гексафторида урана с газообразным водородом при разных температурах, времени реакции и отно-

шении $\text{H}_2 : \text{UF}_6$ в газовой смеси. Установлено, что при 430° восстановление гексафторида урана проходит достаточно полно. Ниже 350° чистый UF_4 получен не был. Применение различных катализаторов для восстановления гексафторида урана водородом не дало положительного эффекта. Заметное действие оказывают лишь хлориды.

К числу восстановителей гексафторида урана относятся галоидоводороды^{59, 60}. Реакция между HCl и UF_6 при 200° проходит с образованием смеси коричневого, зеленого и черного продукта, что объясняется неполнотой реакции, причем, образуются как тетрафторид, так и промежу-

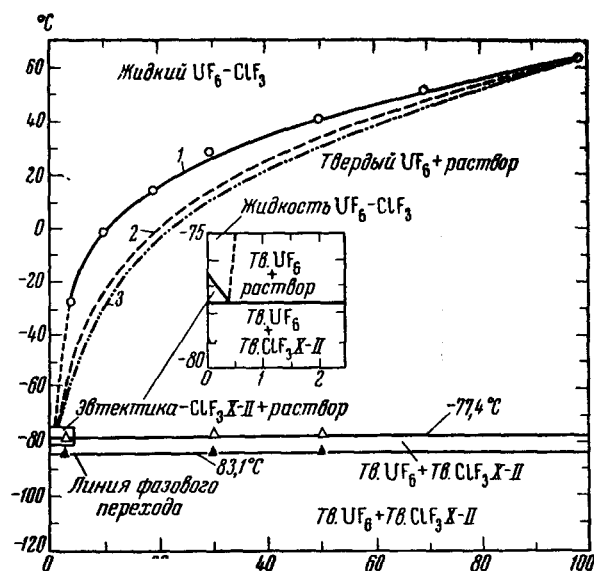


Рис. 6. Диаграмма фазовых состояний системы UF_6 - ClF_3 ¹⁵¹. 1 — экспериментальная, 2 — теоретическая; 3 — идеальная кривая

точные фториды урана. Бромистый водород взаимодействует с гексафторидом урана при 80° с образованием светло-зеленого рыхлого порошка тетрафторида урана. Среди хлоридов, применяемых в качестве восстановителей, представляет значительный интерес четыреххлористый углерод. Как было показано Нэрном, Коллинзом и Тейлором⁶¹, восстановление UF_6 четыреххлористым углеродом проходит при 100 — 200° . К числу восстановителей относятся аморфный углерод¹⁵⁰, реагирующий с UF_6 с образованием UF_4 и CF_4 и других фторуглеродов, а также кремний, фосфор и сера. В жидкой фазе UF_6 восстанавливают PCl_3 , SOCl_2 .

Системы на основе гексафторида урана. Значение систем, в которых в качестве компонента принимает участие UF_6 , определяется различными технологическими моментами. Системы UF_6 — галоидофториды — HF исследовались с целью установления процессов фторирования металлических блоков в технологии облученного урана.

Исследование системы UF_6 - ClF_3 (равновесие: жидкость — твердое вещество) было проведено Вендолковским и Барбером¹⁵¹ (рис. 6) в широком диапазоне концентраций (0—100 мол. % UF_6) с применением техники эксперимента, обеспечивающей установление равновесия при снятии кривых плавления и затвердевания. Гексафторид урана образует с трехфтористым хлором простую систему с эвтектикой при $-77,4^\circ$, содержащей 0,4 мол. % UF_6 . Появление энантиотропии было найдено при $-83,1^\circ$. Система показывает положительное отклонение от идеальной. Эвтектическая точка не могла быть определена экспериментально, так как теплота кристаллизации незначительных количеств гексафторида

урана недостаточна для точного воспроизведения кривых нагревания и охлаждения при содержании гексафторида урана $\sim 0,4$ мол.%. Однако состав эвтектики можно рассчитать из данных по растворимости для идеальных растворов и экспериментальных коэффициентов активности.

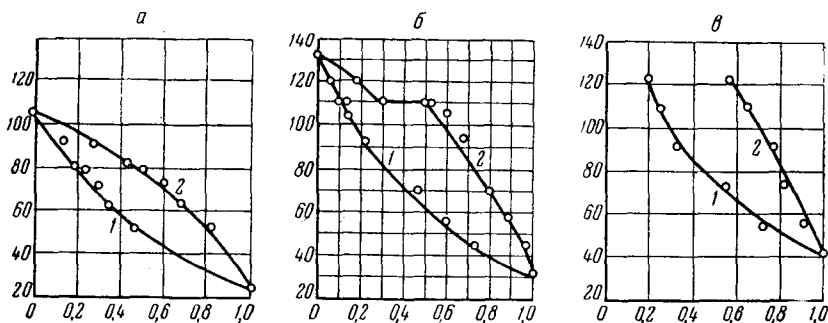


Рис. 7. Диаграммы равновесия жидкость — пар $\text{ClF}_3\text{—UF}_6$ при разных температурах ¹⁵²: а — при 67° , б — при 75° , в — при 84° . 1 — пар; 2 — жидкость. По оси ординат — общее давление пара, фунты на кв. дюйм абс.; по оси абсцисс — мольная фракция UF_6 .

Расчеты, проведенные авторами, дали величину 0,4 мол.% UF_6 . Кроме того, изучалось фазовое равновесие этой системы с учетом давлений ¹⁵². Диаграмма (рис. 7) равновесия жидкость — пар указывает на отсутствие азеотропной смеси. При 67° компоненты обладают неограниченной

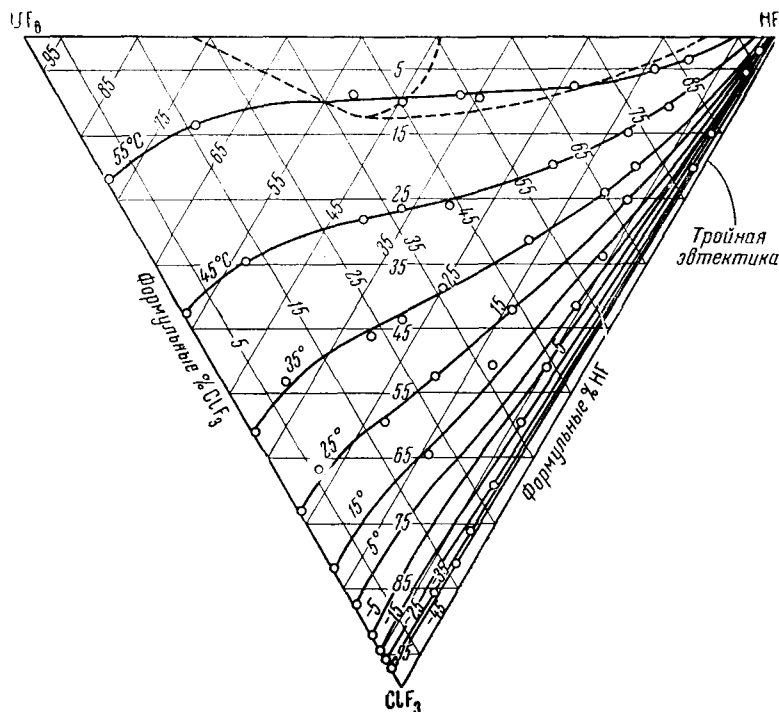


Рис. 8. Система $\text{UF}_6\text{—ClF}_3\text{—HF}$ ¹⁵³

растворимостью, при 75° имеется область частичной смешиваемости в пределах 0,3—0,5 мол.% UF_6 .

Фазовая диаграмма тройной системы $\text{HF—UF}_6\text{—ClF}_3$ дана Ратледжем и Дэвисом ¹⁵³ в интервале температур от -100 до $+100^\circ$ (рис. 8)

на основании исследований трех двойных систем: $\text{HF}-\text{ClF}_3$ ¹⁵⁴, UF_6-ClF_3 ¹⁵¹ и UF_6-HF ¹⁴⁹.

Было установлено, что тройная система простого эвтектического типа содержит в виде твердой фазы чистые компоненты. Тройная эвтектическая точка системы $\text{HF}-\text{UF}_6-\text{ClF}_3$ имеет состав 0,0—0,2 форм. % UF_6 ; 19,5 форм. % ClF_3 и 80,5 форм. % HF при -91° . Низший предел температуры, при которой существуют две несмешивающиеся жидкости, насыщенные твердым гексафторидом урана, равен 53° , при составе 49 форм. % UF_6 , 13 форм. % ClF_3 и 38 форм. % HF . Существование

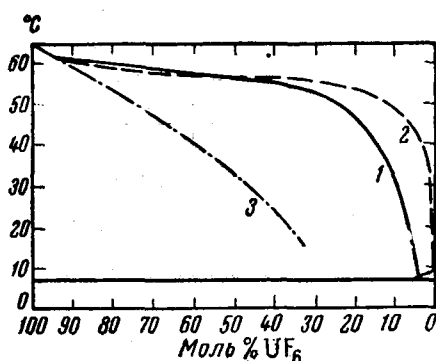


Рис. 9. Кривая растворимости системы UF_6-BrF_3 ¹⁵⁶. 1 — экспериментальная, 2 — рассчитанная по Хильдебранту, 3 — идеальная кривая

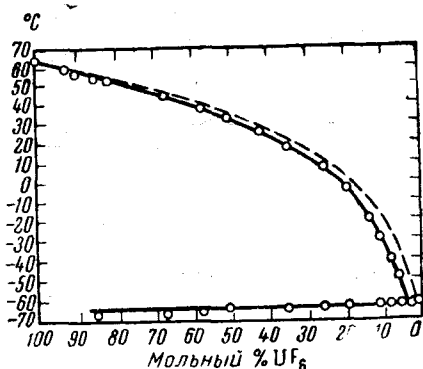


Рис. 10. Диаграмма фазовых превращений в системе UF_6-BrF_5 ¹⁵⁶

компонентов системы в ассоциированном состоянии и изменение ассоциации с температурой, давлением и концентрацией затруднило теоретическое обсуждение этой системы подобно тому, как это было сделано для упомянутых двойных систем.

Изучение фазового равновесия твердое вещество — жидкость в конденсированной системе Br_2-UF_6 ¹⁵⁵ показало, что это система простого эвтектического типа. Твердые фазы представляют собой чистые компоненты. Система обладает положительным отклонением от идеальной при концентрации >15 мол. % Br_2 . Эвтектика лежит между 99—100 мол. % брома и имеет т. пл. $-7,4 \pm 0,1^\circ$.

Исследование систем UF_6-BrF_3 и UF_6-BrF_5 ¹⁵⁶ было проведено с целью получения данных о растворимости гексафторида урана как функции температуры, а также с целью определения твердых фаз, существующих в равновесии с насыщенным раствором. Изученные системы представляют собой простые системы эвтектического типа (рис. 9 и 10). Твердая фаза в равновесии с насыщенным раствором содержит чистый компонент. Для системы UF_6-BrF_3 были сняты как кривая затвердевания, так и кривая плавления. Кривые идентичны друг другу, что позволяет сделать заключение о получении равновесного состояния фаз. Эвтектическая точка имеет температуру $6,4^\circ$ и содержит 4,1 мол. % UF_6 .

Для системы UF_6-BrF_5 (рис. 10) получены хорошо сходящиеся цифры в случае снятия кривой затвердевания и кривой плавления. Из-за эффекта переохлаждения, наблюдаемого вблизи эвтектической точки, состав эвтектики ($3,2 \pm 0,5$ мол. % UF_6) был получен экстраполяцией. Эвтектическая точка лежит при $-63,5^\circ$. Измерено давление пара BrF_5 ¹⁵² при 68 и 80° в условиях полной смешиваемости компонентов.

Системы UF_6-BrF_3 и UF_6-BrF_5 были также изучены методом фракции¹⁵⁷.

Полученные данные при исследовании приведенных систем исполь-

зованы для выделения гексафторида урана методом дистилляции. Проведена работа по разделению бинарных смесей UF_6 с ClF_3 , HF , Br_2 , BrF_3 , BrF_5 и тройной смеси UF_6 с ClF_3 и HF . Для системы $HF-UF_6$ найдена линейная зависимость состава азеотропной смеси от давления.

Систему UF_6-Br_2 разделить не удалось. Смесь UF_6-BrF_3 легко разделяется. Определены составы азеотропных смесей в бинарных системах из HF и Br_2 , BrF_3 и BrF_5 .

7. УРАНИЛФТОРИД

К числу фтористых соединений урана (VI) относятся оксифториды урана, содержащие уранил. Простейшим представителем таких соединений выступает уранилфторид UO_2F_2 , являющийся аналогом других галлоидных соединений уранила. Характерная особенность уранилфторида — его высокая растворимость в воде, способность к реакциям восстановления и к образованию различных комплексных соединений.

В настоящее время уранилфторид играет большую роль в технологии ядерных материалов как продукт гидролиза гексафторида урана. Гидролиз может быть нежелательным в газодиффузионных процессах разделения изотопов урана, так как в этом случае образуются твердые составляющие газового потока, нарушающие нормальную деятельность фильтрующих устройств. Гидролиз UF_6 с получением раствора уранилфторида проводят с целью выделения урана из гексафторида в нелетучей форме как стадия в технологической схеме получения металлического урана. Раствор уранилфторида может быть использован для получения тетрафторида путем его восстановления, например, электрохимически или химическими восстановителями.

Учитывая высокую растворимость и малое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, предложено использовать растворы уранилфторида в качестве уранового материала в гомогенных ядерных реакторах¹⁵⁸.

Уранилфторид — одно из первых соединений урана, описанных в литературе. Способы приготовления и состав уранилфторида сообщал еще в начале прошлого века Берцелиус¹⁵⁹ и затем Болтон¹. В основе предложенных ими синтезов лежали реакции между трехокисью урана и фтористоводородной кислотой или реакции обмена с многократной обработкой других ураниловых солей фтористоводородной кислотой, например, уранилацетата. В результате испарения растворов получались гидраты $UO_2F_2 \cdot nH_2O$.

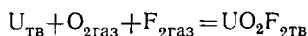
В целом процесс растворения трехокиси урана в HF -кислоте изучен лишь в последнее время, когда получены данные о системе UO_3-HF-H_2O ¹⁶⁰. Реакция между трехокисью урана и фтористым водородом может быть проведена и с газообразным HF при $300-500^\circ$; в этом случае получается безводный уранилфторид. Указывается, что для той же цели может быть использован уранаммонийфосфат, который сначала обезвоживался и лишался аммиака при 60 и 450° , соответственно, и далее при 500° обрабатывался фтористым водородом. UO_2F_2 оставался в чистом виде в качестве нелетучего продукта¹⁶¹.

К числу способов получения уранилфторида относится гидролиз гексафторида урана. Исследования в этом направлении связаны с диффузионным методом разделения изотопов урана. Так, Гуджин¹⁶² проводил гидролиз жидкого UF_6 путем введения последнего в воду в закрытом сосуде с охлаждением реакционного раствора. Применялся также обратный метод: воду вводили в твердый гексафторид урана. Выделение твердой соли вели в условиях получения безводного уранилфторида. Указывается, что гидролиз гексафторида урана растворами серной кислоты (1 часть UF_6 на 2 части 70% H_2SO_4) приводит к образованию сернокислого уранила.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Безводный уранилфторид имеет ромбическую структуру¹⁶³ с одной молекулой в элементарной ячейке: $a = 5,755 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $\alpha = 42^\circ 47' \pm 3'$. Пространственная группа $R\bar{3}m$.

Теплота образования уранилфторида



была вычислена Поповым, Костылевым, Карповой⁷¹ и оказалась равной $391,4 \pm 3,6 \text{ ккал}$ при 32° . Определена также теплота растворения уранилфторида в водном растворе HF. Образец уранилфторида приготавливали растворением трехоксида урана в стехиометрическом количестве водной HF с последующим упариванием раствора досуха и нагреванием сухого остатка в вакууме до постоянного веса при постепенном подъеме температуры от 100 до 150° . Продукт содержал $77,17 \pm 0,09\%$ урана. Значение теплоты растворения UO_2F_2 при 32° и при соотношении компонентов, равном: $HF : H_2O = 1 : 400$; $UO_2F_2 : HF = 1 : 4$ равно $8,10 \pm 0,01 \text{ ккал/моль}$.

Удельная теплоемкость уранилфторида была измерена¹⁶⁴ от 13 до 418° К с использованием адиабатного вакуумного типа калориметра. Даны значения удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и свободной энергии уранилфторида в исследуемом интервале температур. Энтальпия, энтропия при $298, 16^\circ \text{ К}$ составляют, соответственно, $63,96 \text{ межд. дж. г.}^{-1}$ и $0,4400 \text{ межд. дж. г.}^{-1} \text{град}^{-1}$. Фазовых превращений не обнаружено.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

К главным химическим свойствам уранилфторида относятся его растворимость, способность к гидролизу и комплексообразованию.

Фазовые состояния шестивалентного урана в водных растворах описываются системой $HF-UO_3-H_2O$. Маршалл, Джил и Секой исследовали эту систему при условии постоянного отношения $UO_3 : F = 1 : 2$ в температурном интервале от ледяной эвтектики (-13°) до критической температуры насыщения ($+377^\circ$)¹⁶⁰ (рис. 11).

Измерена электропроводность водных растворов UO_2F_2 различной концентрации ($0,0001-6,0 \text{ N}$) при $0,25$; 50 и 90° ¹⁶⁵. Значения электропроводности и характер кривых зависимости Λ от $C^{1/2}$ указывают, что уранилфторид является очень слабым электролитом, причем его диссоциация практически не увеличивается при изменении температуры от 0 до 90° . В значения Λ , относящиеся к 25° , внесены поправки, учитывающие электропроводность ионов H^+ , образующихся в результате гидролиза. Путем экстраполяции полученных данных найдено значение $\Lambda = 87 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$ и вычислено $\lambda_{UO_2F_2}^\circ = 32 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Вычислены значения константы диссоциации для реакции:



Хотя при концентрациях уранилфторида до $0,01 \text{ N}$ константа диссоциации практически постоянна ($4,34 \cdot 10^{-5}-4,85 \cdot 10^{-5}$), авторы полагают, что диссоциация уранилфторида протекает более сложно.

Джонсон и Краус¹⁶⁶ измерили плотность и показатель преломления водных растворов уранилфторида от 1 до 62 вес. \% при температурах вблизи 25 и 30° . Полученные результаты экстраполировались к $25,0$ и $30,0^\circ$. Большинство определений плотности выполнено пикнометрическим методом, некоторые — методом градиентных трубок. Показатели преломления определялись при помощи погружательного рефрактометра (воспроизводимость $\pm 0,0004$). Найденные значения плотности выражены уравнением:

$$1/d = 1/d_0 + aF_2 + bF_2^2,$$

где d и d_0 — плотности раствора и чистого растворителя, F_2 — весовая доля UO_2F_2 в растворе, a и b — константы (при 25° $a = -0,9120$, $b = 0,0567$; при 30° $a = -0,9126$, $b = 0,0569$). Вычислен кажущийся молярный объем уранилфторида в растворах с разными концентрациями: $\Phi_v = 28,0 + 17,5 F_2$. Полученные значения показателя преломления выражаются уравнением

$$n_D^t = n_D^{t_0} + \alpha c + \beta c^{3/2},$$

где n_D^t и $n_D^{t_0}$ — показатели преломления раствора и воды при температуре t , c — молярная концентрация раствора, α и β — константы (при

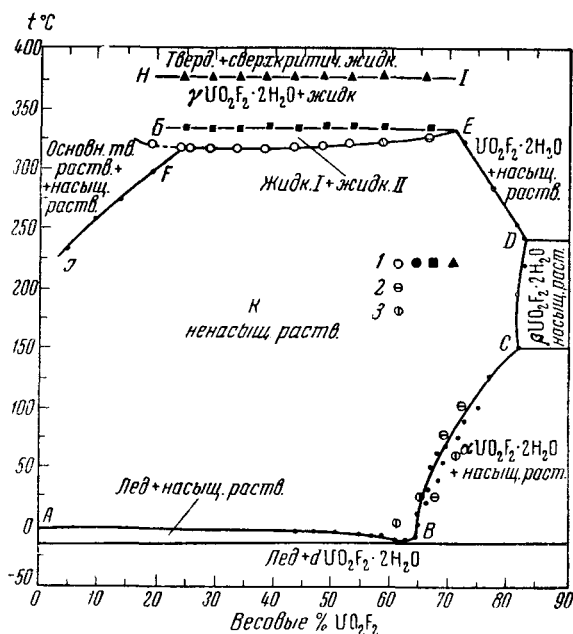


Рис. 11. Диаграмма состояния системы UO_3 — HF — H_2O , составленная по данным разных авторов¹⁶⁹. 1 — данные Маршала и др., 2 — данные Диана, 3 — данные Кунина

25° $\alpha = 0,02055$, $\beta = -0,00185$; при 30° $\alpha = 0,02049$, $\beta = -0,00183$). Исходя из полученных значений n_D вычислена молярная рефракция уранилфторида: найдено, что $R = 17,1 \pm 0,1 \text{ см}^3$ и не зависит от концентрации раствора.

Определены коэффициенты активности уранилфторида по понижению точки замерзания¹⁶⁷. Из расчета коэффициентов активности сделано заключение, что уранилфторид, по существу, не диссоциирован в области 0,1—5 молей UO_2F_2 .

Коэффициенты активности уранилфторида определяли также Джонсон, Краус, Яг¹⁶⁸ при помощи ультрацентрифугирования при 30° . Полученные значения коэффициентов активности близки к вычисленным из данных по температурам замерзания. Эти величины указывают на существование равновесия димеризации в растворах уранилфторида. Для димеризации найдено $\Delta H \approx 5 \text{ ккал}$ и $\Delta S \approx 19 \text{ энтр. ед.}$ Добавка KF к раствору уранилфторида сильно увеличивает устойчивость димера.

При растворении уранилфторида во фтористоводородной кислоте образуются фторидные комплексы типа $UO_2F_n^{2-n}$. Число ионов фтора, координируемых UO_2^{2+} , вычислено¹⁶⁹ методом последовательных приближений по результатам потенциометрических измерений (с хингидронным электродом) во фторсодержащих буферных растворах с добавка-

ми и без добавок UO_2^{2+} . Таким образом, предельное значение функции образования фторидного комплекса равно четырем, то есть $[\text{UO}_2\text{F}_4]^{2-}$ является высшим членом ряда комплексов, образующихся при концентрации фтора, равной 0,3 М. Функции образования комплексов при не очень высоких концентрациях фтора найдены по концентрационным константам равновесия реакций: $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ и $\text{HF}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + 2\text{F}^-$, вычисленным по величинам рН. Независимость функций образования комплексов от концентрации UO_2^{2+} показывает, что в исследованном интервале концентраций (до 0,025 М) ион UO_2^{2+} не образует многоядерных комплексов. Константы образования моно-, ди-, три-, тетрафторкомплексов равны соответственно $3,9 \cdot 10^4$; $2,2 \cdot 10^3$; $3,6 \cdot 10^2$ и 23 л/моль .

Изучалось¹⁷⁰ полярографическое поведение UO_2^{2+} в избытке (100 раз) ионов фтора на фоне 0,1 М КСl и 0,1—0,2 М NaClO_4 при рН 1—7. На основании полученных экспериментальных данных рассчитана концентрация комплексных ионов $\text{UO}_2\text{F}_{n+2-n}$ ($n=1-4$) и найдено, что

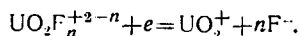
ТАБЛИЦА 5

Генетический ряд комплексных аквосоединений на основе фторида уранила и щелочного фторида¹⁷¹

Тип соединения	Моль U Моль F	Примеры	Ссылка на литературу
$[(\text{UO}_2)_2\text{F}]^{+}$	1 : 0,5	не получен	
$[\text{UO}_2\text{F}]^+$	1 : 1,0	$\text{Na} [\text{UO}_2\text{F} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})]$	172
$[(\text{UO}_2)_2\text{F}_3]^+$	1 : 1,5	$\text{K}_2 [(\text{UO}_2)_2\text{F}_3 (\text{O}_2) (\text{OON}) (\text{H}_2\text{O})_4]$	173
$[\text{UO}_2\text{F}_2]^0$	1 : 2,0	$[\text{UO}_2\text{F}_2] (\text{H}_2\text{O})_2$	
$[(\text{UO}_2)_2\text{F}_5]^-$	1 : 2,5	$\text{Na} [(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 (\text{H}_2\text{O})_1]$	
$[\text{UO}_2\text{F}_3]^-$	1 : 3,0	$\text{Na} [\text{UO}_2 (\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O})_3] \text{H}_2\text{O}$	1
$[(\text{UO}_2)_2\text{F}_7]^{2-}$	1 : 3,5	$\text{K}_3 [(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 (\text{H}_2\text{O})_2]$	174
$[\text{UO}_2\text{F}_4]^{2-}$	1 : 4,0	существует в водном растворе в виде иона $[\text{UO}_2\text{F}_4]^{2-}$	169
$[(\text{UO}_2)_2\text{F}_9]^{5-}$	1 : 4,5	$\text{K}_5 [(\text{UO}_2)_2\text{F}_9]$	174
$[\text{UO}_2\text{F}_5]^-$	1 : 5,0	$\text{Ba}_3 [\text{UO}_2\text{F}_5 (\text{H}_2\text{O})_2]$	1
$[(\text{UO}_2)_2\text{F}_{11}]^{7-}$	1 : 5,5	не получен	
$[\text{UO}_2\text{F}_6]^{4-}$	1 : 6,0	$\text{Na}_4 [\text{UO}_2\text{F}_6]$	175

Примечание: Квадратные скобки поставлены условно, без учета других аддендов, входящих во внутреннюю сферу комплексов.

UO_2F^+ и UO_2F_2 либо восстанавливаются обратимо, либо быстро диссоциируют до иона UO_2^{2+} , который восстанавливается обратимо. Ионы $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$ и, вероятно, UO_2F_3^- восстанавливаются необратимо. Вычислены константы скорости присоединения электронов и коэффициент переноса α . Предполагается, что на электроде идет реакция:



Скорость диспропорционирования U (5+) зависит от отношения концентрации F : U.

Комплексные аквосоединения на основе фторида уранила и щелочного фторида могут быть представлены генетическим рядом (табл. 5), предложенным Черняевым, Головной и Эллертом¹⁷¹.

В ряду фторидных соединений из двенадцати теоретически возможных получено десять типов комплексных соединений.

Фтор-ион в комплексных соединениях на основе уранила способен занимать как одно, так и два координационных места (последнее в двух-ядерных соединениях).

Как можно видеть из табл. 5, в ряду фторидных соединений установлено существование трех типов двухядерных комплексов, в которых валентный фтор играет роль мостика. О возможности существования соединений, содержащих большее число ядер урана, чем два, никаких указаний не получено¹⁷¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Bolton, Bull. Soc. Chim. Paris, (2), **6**, 450 (1866).
2. O. Ruff, A. Heintzelman, Ztschr. anorg. Chem., **72**, 63 (1911).
3. Henry DeWolff-Smyth, Atomic energy for military purposes, цит. по С. А., **39**, 51654 (1945).
4. С. Лавровский, Обзор процессов разделения, Химия ядерного горючего, ГНТИХЛ, Москва, 1956, стр. 153.
5. W. R. Grimes, F. F. Blankenship, G. W. Keilholtz, H. F. Poppendiek, M. T. Robinson, Chemical aspects of molten fluoride reactors, США, Доклад № 448. Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
6. G. I. Cathers, W. H. Carr, R. B. Lindauer, R. P. Milford, M. E. Whatley, Recovery of uranium from highly irradiated reactor fuel by a fused salt-fluoride volatility process, США, доклад № 535, Там же.
7. R. C. Briant, A. M. Weiberg, Nucl. Sci. and Eng., **2**, 794 (1957).
8. И. К. Кикоин, В. А. Дмитриевский, И. С. Григорьев, С. В. Керсновский, Ю. Ю. Глазков, Б. Г. Дубовский, Атомная энергия, **5**, 294 (1958).
9. И. К. Кикоин, В. А. Дмитриевский, Ю. Ю. Глазков, И. С. Григорьев, В. Г. Дубовский, С. В. Керсновский, Стендовый реактор с газообразным делящимся веществом (UF_6), СССР, Доклад № 2502. Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
10. Дж. Кац, Е. Рабинович, Химия урана, Москва, 1954, т. 1.
11. O. I. Ruppalls, Can. J. Chem., **31**, 634 (1953).
12. R. W. M. D'Eve, F. S. Martin, J. Chem. Soc., **1957**, 1847.
13. W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **2**, 388 (1949).
14. I. Ofstedal, Ztschr. phys. Chem., **B5**, 272 (1929).
15. E. Staritzky, R. M. Douglas, Anal. Chem., **28**, 1056 (1956).
16. E. Staritzky, R. M. Douglas, там же, **28**, 1210 (1956).
17. A. W. Savage, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2700 (1956).
18. R. J. Allen, H. G. Petrow, A. Whitman, Preparation of Dense, Metal Grade Uranium Tetrafluoride from Uraniferous Ores, США, Доклад № 503, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
19. R. J. Allen, H. G. Petrow, P. J. Magno, Ind. Engin. Chem., **50**, 1748 (1958).
20. M. Brodsky, P. Pagny, C. r., **24**, 357 (1957).
21. А. А. Гринберг, А. Е. Никольская, Г. И. Петржак, Б. В. Птицын, Ф. М. Филинов, Ж. анал. химии, **12**, 92 (1957).
22. В. А. Головная, С. К. Сокол, Ж. неорг. химии, **4**, 596 (1959).
23. K. Milton, Am. pat. 2308530 (26.08.1952); С. А., **46**, 10977b (1952).
24. J. Aloy, E. Rodier, Bull. Soc. Chim. (4), **31**, 247 (1922).
25. I. Gal, Rec. trav. inst. recherches structure matière (Belgrade), **2**, 61 (1953); С. А., **48**, 73b (1954).
26. E. Lofthouse, Am. pat. 2687995 (31. 08, 1954); С. А., **49**, 81c (1955).
27. E. A. Mason, E. J. Parsi, Applications of Ion Transfer Membranes in Nuclear Chemical Processing, США, Доклад № 502, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
28. J. R. Higgins, J. T. Roberts, C. W. Hancher, J. A. Marinsky, Ind. Eng. Chem., **50**, 285 (1958).
29. W. W. Schulz, E. W. Neuvar, J. L. Carroll, R. E. Burns, The Flurex Process: A Wet Chemical Method for the Production of Uranic Fluoride Salts, США, Доклад № 534, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
30. W. W. Schulz, E. W. Neuvar, J. L. Carroll, R. E. Burns, Ing. Eng. Chem., **50**, 1768 (1958).
31. G. O. Morris, Канад. пат. 517602 (18.10.1955); С. А., **49**, 14629g (1955).
32. G. O. Morris, Англ. пат. 704741 (3.03.1954); С. А., **49**, 11016c (1954).
33. G. O. Morris, B. G. Harvey, Англ. пат. 696053 (26.07.1953); С. А., **48**, 74586 (1954).
34. N. McLeish, A. S. Lean, Англ. пат. 696021 (19.8.1953); С. А., **48**, 964f (1954).
35. M. Moyal, Nucl. Power, **3**, 125 (1953).
36. B. S. Broic, I. S. Iivnik, J. Stefan. Inst. (Ljubljana) Repts., **2**, 47 (1955).
37. A. M. Roberts, Англ. пат. 704601 (24.02.1954); С. А., **48**, 11016b (1954).
38. A. M. Roberts, Канад. пат. 511413 (29.03.1955); С. А., **50**, 3133e (1956).
39. J. H. Mogard, Швед. пат. 150157 (31.05.1955); С. А., **49**, 16373 (1955).
40. B. A. J. Lister, G. B. Cillies, Progr. Nuclear Energy, ser. 3, **1**, 19 (1956).
41. Франц. пат. 1107592 (3.01.1956); РЖХим. **1956**, 19858П.
42. N. M. Levitz, E. J. Petkus, M. M. Katz, A. A. Jonke, Chem. Eng. Progr., **53**, 199 (1957).
43. G. Wirths, Пат. ФРГ 1018405 (17.04.1958); РЖХим., **1959**, 35448П.
44. D. S. Arnold, P. W. Henline, R. H. Sisson, A moving bed reactor for the production of uranium tetrafluoride, США, Доклад № 1015, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.

45. F. W. Melvanin, Canadian development work with moving-bed reactors for reduction of uranium trioxide and hydrofluorination to uranium tetrafluoride for subsequent production of metal, Канада, Доклад № 229, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
46. S. H. Smiley, D. C. Brater, The development of a high capacity, continuous process for the preparation of uranium hexafluoride from uranium oxides and ore concentrates, Доклад № 525, Там же.
47. C. A. Powell, Current manufacturing processes, used in the united states for mass production of UF_6 from purified UO_3 , США, Доклад № 1840, Там же.
48. S. Lawroski, A. A. Jonke, N. Levitz и др., Production of refined UF_6 from ore concentrates by fluidization and fractional distillation techniques, США, Доклад № 1552, Там же.
49. Jovino D. Pedregal, Francisco Aquilar, Method for direct fluoridation of uranium compounds, Испания, Доклад № 1418, Там же.
50. Jovino D. Pedregal, Energia Nuclear, 1, 7 (1957).
51. A. Cacciari, R. De Leone, C. Fizzotti, M. Gabaglio, Там же, 3, 462 (1956).
52. H. S. Booth, W. Krasny-Ergen, R. E. Heath, J. Am. Chem. Soc., 68, 1969 (1946).
53. E. C. Evers, M. B. Reynolds, Ам. пат. 2674518 (6.01.1954); С. А., 48, 10308e (1954).
54. N. S. Krishna Prasad, V. V. Dadape, Current Sci., 26, 210 (1957).
55. V. V. Dadape, N. S. Krishna Prasad, Studies on the preparation of pure uranium tetrafluoride from crude sodium diuranate, Индия, Доклад № 1668, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
56. A. S. Leah, R. B. Mooney, Ам. пат. 2654654 (6.10.1953); С. А., 48, 2997g (1954).
57. S. H. Smiley, D. C. Brater, Доклад № 523, Вторая Международная конференция, США, по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
58. J. K. Dawson, D. W. Ingram, L. L. Bircumshaw, J. Chem. Soc., 1950, 1421.
59. A. D. Tevelaugh, F. Vaslow, Ам. пат. 2638406 (12.05.1953); С. А., 47, 12775g (1953).
60. D. X. Klein, H. B. Gage, Ам. пат. 2768872 (30.10.1956).
61. J. S. Nairn, D. A. Collins, J. C. Taylor, Великобритания, доклад № 300, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
62. В. Г. Хлопин, Э. К. Герлинг, ЖОХ, 6, 1701 (1936).
63. В. Г. Хлопин, М. Л. Ященко, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 87.
64. М. М. Попов, Ю. В. Гагаринский, Ж. неорг. хим., 2, 3 (1957).
65. J. K. Dawson, R. W. M. D'Eue, A. E. Truswell, J. Chem. Soc., 1954, 3922.
66. Ю. В. Гагаринский, В. П. Маширев, Ж. неорг. хим., 4, 1253 (1959).
67. М. М. Попов, Ф. А. Костылев, Н. В. Зубова, Там же, 4, 1708 (1957).
68. F. G. Brickwedde, H. J. Hoge, R. B. Scott, J. Chem. Phys., 16, 429 (1948).
69. D. W. Osborne, F. F. Westrum, мл., H. R. Lohr, J. Am. Chem. Soc., 77, 2737 (1955).
70. H. R. Lohr, D. W. Osborne, F. F. Westrum, мл., Там же, 76, 3878 (1954).
71. М. М. Попов, Ф. А. Костылев, Т. Ф. Карпова, Ж. неорг. хим., 2, 9 (1957).
72. R. A. Day, мл., R. N. Wilhite, F. D. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 77, 3180 (1955).
73. Domange, Wohlluter, C. r. 228, 1591 (1949).
74. J. O. Hibbits, Analyt. Chem., 29, 1760 (1957).
75. L. M. Ferris, J. Am. Chem. Soc., 79, 5418 (1957).
76. L. M. Ferris, Ind. Eng. Chem., 51, 200 (1959).
77. V. J. Labaton, K. B. D. B. Johnson, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 74 (1959).
78. V. J. Labaton, Там же, 10, 86 (1959).
79. A. G. Sharpe, H. J. Emeléus, J. Chem. Soc., 1948, 21351.
80. M. T. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 79, 5418 (1957).
81. М. Моуал, Nucl. Power, 3, 125 (1958).
82. И. М. Дубровин, А. К. Евсеев, Атомная энергия, 7, 379 (1959).
83. О. В. Андреевская, Р. В. Венедиктова, А. Д. Ядринцева, Л. П. Лашкова, Ю. М. Толмачев, Труды Радиов. ин-та им. В. Г. Хлопина АН СССР, 7, 103 (1956).
84. H. H. Hyman, R. C. Vogel, J. J. Katz, Decontamination of irradiated reactor fuels by fractional distillation processes using uranium hexafluoride, США, Доклад № 546, Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955.
85. G. J. Cathers, Nucl. Sci. and Eng., 2, 768 (1957).
86. R. P. Millird, Indust. Eng. Chem., 50, 187 (1958).
87. W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 70, 2147 (1948).
88. C. J. Barton, H. A. Fridman, W. R. Grimes, H. Insley, R. E. Moore, R. E. Thomas, J. Am. Ceram. Soc., 41, 63 (1958).

89. C. J. Barton, W. R. Grimes, H. Insley, R. E. Moore, R. E. Thomas, J. Phys. Chem., **62**, 665 (1958).
90. W. R. Grimes, N. V. Smith, G. M. Watson, Там же, **62**, 862 (1958).
91. C. J. Carignan, Ам. пат. 2567145 (4.IX.1951); С. А., **45**, 10524d (1951).
92. P. A. Agron, S. W. Weller, Ам. пат. 2510850 (6.VI.1950); С. А., **44**, 7164 (1950).
93. W. H. Zachariassen, Acta Cryst., **2**, 296 (1949).
94. W. H. Zachariassen, Там же, **2**, 390 (1949).
95. A. V. Grosse, Ам. пат. 2533316 (12.12.1956); С. А., **45**, 1263g (1951).
96. L. E. Treverrov, J. Fischer, R. K. Stennenberg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5167 (1957).
97. H. F. Priest, Ам. пат. 2761756 (04.09.1956); РЖХим, 1958, 54470П.
98. P. H. Abelson, Ам. пат. 2756125 (24.07.1956); РЖХим, 1958, 47317 П.
99. W. J. Mecham, R. C. Limatainen, R. W. Kessie, W. B. Seefeldt, Chem. Eng. Progr., **53**, F-72 (1957); РЖХим, 1958, 18495.
100. L. Stein, R. C. Vogel, Ind. Eng. Chem., **48**, 418 (1956).
101. W. R. Page, C. J. Raeman, E. J. Scarlett, Chem. Eng. Progr., **51**, 566 (1955); РЖХим, 1957, 1377.
102. R. K. Steunenberg, R. C. Vogel, Fluoride volatility processes for spent reactor fuels, США, Доклад № 2388, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
103. H. A. Bernhardt, E. J. Barber, R. A. Gustison, Ind. Eng. Chem., **51**, 179 (1959).
104. H. J. Emeléus, A. G. Maddock, G. I. Miles, A. G. Sharpe, J. Chem. Soc., 1948, 1991.
105. H. A. Bernhardt, E. J. Barber, W. Davis, мл., R. M. McGill, Basic studies of the separation of uranium hexafluoride from mixtures containing chlorine trifluoride and hydrogen fluoride, США, Доклад № 932. Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
106. C. L. Anderson, Chem. and Progr., **53**, 19 (1957).
107. H. A. Bernhardt, E. J. Barber, R. A. Gustison, Ind. Eng. Chem., **51**, 179 (1959).
108. R. A. Gustison, E. J. Barber, H. A. Bernhardt и др., Progr. Nucl. Energy, ser. 3, **1**, 281 (1956).
109. И. В. Тананаев, А. Д. Виноградова, Ж. неорг. хим., **2**, 2455 (1957).
110. A. G. Sharpe, J. Chem. Soc., 1950, 3344.
111. А. Попов, G. Knudson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3921 (1954).
112. M. A. Herworth, R. A. Peacock, P. Z. Robinson, J. Chem. Soc., 1954, 1197.
113. R. A. Peacock, Rec. trav. Chim., Pays-Bas, **75**, 576 (1956).
114. V. Gutmann, H. Emeléus, J. Chem. Soc., 1950, 1046.
115. Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов, Buletinul Inst. Politehnic, Din iasi, serie nouă, **3** (7), 61 (1957).
116. Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев, А. А. Опаловский, Ж. неорг. хим., **3**, 1731 (1958).
117. Н. С. Николаев, А. А. Опаловский, Там же, **4**, 1174 (1959).
118. C. J. Mandleberg, H. K. Roe, R. Hurst, G. Lange, D. Davies, K. E. Francis, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 358 (1956).
119. A. E. Florin, I. R. Tanenbaum, J. F. Lemons, Там же, **2**, 380 (1956).
120. B. Weinstock, J. G. Malm, Там же, **2**, 380 (1956).
121. B. Weinstock, J. G. Malm, Some recent studies with hexafluoride, США, Доклад № 942, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
122. J. G. Malm, B. Weinstock, E. Wecker, J. Phys. Chem., **62**, 1506 (1958).
123. C. B. Amphlett, L. M. Mullinger, L. F. Thomas, Trans. Faraday Soc., **44**, 927 (1948).
124. В. Мерам, Р. Лиматайнен, П. Кекси, В. Афельдт, Атомная техника за рубежом, Атомиздат, № 3, 48, 1958.
125. B. Weinstock, R. H. Crist, J. Chem. Phys., **16**, 436 (1948).
126. G. D. Oliver, H. T. Milton, J. W. Grisard, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2827 (1953).
127. K. Kigoshi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. sect., **72**, 57 (1951).
128. D. R. Llewellyn, J. Chem. Soc., 1953, 28.
129. J. F. Masi, J. Chem. Phys., **17**, 755 (1949).
130. H. J. Hoge, M. T. Wechsler, Там же, **17**, 617 (1949).
131. А. Р. Huber, J. Dykstra, В. Н. Thompson, Доклад № 524. Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
132. З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, М.—Л. Изд. АН СССР, 1949, стр. 314.
133. S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **18**, 27 (1950).
134. S. H. Bauer, Там же, **18**, 994 (1950).
135. D. F. Heth, J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc., **45**, 264 (1949).
136. V. Schomaker, R. Glauber, Nature, **170**, 290 (1952).
137. T. G. Burke, D. F. Smith, A. H. Nelson, J. Chem. Phys., **20**, 447 (1952).
138. J. Bigeleisen, M. G. Mayer, P. C. Stevenson, J. Turkevich, Там же, **16**, 442 (1948).

139. D. W. Magnuson, Там же, **19**, 1614 (1951).
140. G. H. Dieke, A. B. F. Duncan, Spectroscopic properties of uranium compounds, N. Y., 1949.
141. Г. Д. Шереметьев, Оптика и спектроскопия, **1**, 181 (1956).
142. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, Изд. АН УССР, 1951.
143. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельенивич, Б. И. Степанов, Колебание молекул, М.—Л., Гос. изд. технич.-теоретич. лит.-ры, **1**, 79, 1949.
144. Г. Герцберг, Кол.батательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., ИЛ, 1949, стр. 123.
145. G. J. Garters, M. R. Bennet, R. L. Jolley, Ind. Eng. Chem., **50**, 1709 (1958).
146. G. J. Cathers Nucl. Sci. and Eng., **2**, 768 (1957).
147. F. E. Massoth, W. E. Hensel, J. Phys. Chem., **62**, 479 (1958).
148. R. L. Jarry, F. D. Rosen, C. F. Hall, W. Davis, Там же, **57**, 905 (1953).
149. G. P. Rutledge, R. L. Jarry, W. Davis, Там же, **57**, 541 (1953).
150. J. Maire, Ixation du brome e de l'hexafluore d'uranium sur les carbonnes, Франция, Доклад № 326, Вторая Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958.
151. W. S. Wendolkowski, E. J. Barber, J. Phys. Chem., **62**, 750 (1958).
152. J. F. Ellis, K. D. B. Johnson, J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 194 (1958).
153. G. P. Rutledge, W. Davis, J. Phys. Chem., **63**, 166 (1959).
154. R. M. McGill, W. S. Wendolkowski, E. J. Barber, Там же, **61**, 1101 (1957).
155. J. Fischer, R. C. Vogel, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4362 (1954).
156. J. Fischer, R. C. Vogel, Там же, **76**, 4829 (1954).
157. L. Stein, R. C. Vogel, Там же, **76**, 6028 (1954).
158. J. E. Cunningham, G. P. Wall, J. Wells, Repts. Atomic Energy Res. Establ, NCE/R 2052 (1958).
159. J. J. Berzelius, Pogg. Ann., **1**, 34 (1824).
160. W. L. Marshall, J. S. Gill, C. H. Secoy, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4279 (1954).
161. S. Bernstein, H. A. Bernhardt, Am. pat. 2795479 (11.6.1957); C. A., **51**, 18509i (1957).
162. J. M. Googin, Atomic Energy Comm. TTD-7518, **1** (1951); C. A., **51**, 925f (1957).
163. W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **1**, 277 (1948).
164. P. F. Wacker, R. K. Cheney, J. Research Natl. Bur. Standards, **39**, 317 (1947); C. A., **42**, 2169 b (1948).
165. R. D. Brown, W. D. Bunger, N. L. Marshall, S. H. Secoy, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1586 (1954).
166. J. S. Johnson, K. A. Kraus, Там же, **75**, 4594 (1953).
167. J. S. Johnson, K. A. Kraus, Там же, **74**, 4436 (1952).
168. J. S. Johnson, K. A. Kraus, T. F. Young, Там же, **76**, 1436 (1954).
169. S. Ahrlund, R. Larsson, Acta Chem. Scand., **8**, 354 (1954).
170. D. I. McEwen, T. DeVries, Canad. J. Chem., **35**, 1225 (1957).
171. И. И. Черняев, В. А. Головня, Г. В. Эллерт, Ж. неорг. хим., **5**, 1421 (1960).
172. И. И. Черняев, В. А. Головня, Р. Н. Щелоков, Ж. неорг. хим., **5**, 1454 (1960).
173. С. Лордкипанидзе, ЖРФХО, **32**, 283 (1900).
174. H. Baker, J. Chem. Soc., **5**, 35, 760 (1879).
175. Н. Ф. Жиров, Т. Е. Гетьман, Е. Л. Матенко, Ж. прикл. хим., **8**, 848 (1935).

Ин-т общей неорганической
химии им. И. С. Курнакова
АН СССР