

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Э. КАУФМАН

**РАЗДЕЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО И ШЕСТИВАЛЕНТНОГО
УРАНА ИОДАТОМ КАЛИЯ**

(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 28 III 1930)

При изучении реакций четырехвалентного урана мне удалось выяснить, что иодат калия количественно осаждает четырехвалентный уран из относительно концентрированного, 4—5%-ного раствора серной кислоты.

Эта реакция послужила основанием для отделения четырехвалентного урана от шестивалентного, который при этих условиях не осаждается.

Большой частью при их совместном присутствии четырехвалентный уран отдельно определяли титрованием перманганатом в сернокислом растворе (Гиллебрандт, Лундс и Ноулес), а шестивалентный—по разности из общего количества U_3O_8 .

Из методов непосредственного разделения укажем на работы В. Г. Хлопина и Герлинга (1), проводивших разделение методом фторидов, и Ф. Гехта и Крафта (2), использовавших для этой цели реакции субфосфатов. Исходным материалом для моей работы служила соль сернокислого урана, приготовленная по способу А. Е. Полесницкого (3), с небольшим видоизменением, зависевшим от того, что эта соль готовилась из азотнокислого уранила. После отстаивания полученного осадением сернистым аммонием осадка UO_2S раствор, содержащий NH_4NO_3 , сливался и осадок (без перенесения на фильтр) 2 раза промывался водой, после чего прибавлялся свежий сернистый аммоний.

Полученный мною сернокислый уран не всегда соответствовал формуле $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и большей частью содержал больше воды и примесь уранила. Теоретически эта соль содержала 53,75% UO_2 , что соответствует 55,9% U_3O_8 . Навеска сернокислого урана растворялась в объеме 25—40 мл 4—5%-ной серной кислоты и после полного охлаждения осаждалась равным объемом нагретого 10%-ного раствора иодата калия в 10%-ной серной кислоте (на холоду раствор такой крепости не получается), прибавлялся двойной объем второго раствора 0,8%-ного иодата калия в 2%-ной кислоте. После полного охлаждения осадок отфильтровывался через плотный фильтр и промывался вторым раствором. Все операции велись в токе углекислоты. Смывый в тот же стакан небольшим количеством горячей воды осадок разлагался при нагревании крепким аммиаком (отфильтровывался через тот же фильтр) и растворялся в HNO_3 и вторично осаждался безугольным аммиаком уже в виде ураната аммония и определялся в виде U_3O_8 . В немногих случаях осадок иодата разлагался щавелевой кислотой, осаждался таннином по способу Шеллера (4), что отнимает значительно больше времени.

Из выпаренного горячего фильтрата шестивалентный уран осаждали так: 1) безугольным аммиаком, промывался горячим 2,5%-ным азотнокислым аммонием и после растворения в HNO_3 вторично осаждался аммиаком и промывался горячим раствором азотнокислого аммония или 2) после разложения подата щавелевой кислотой осаждался таннином по способу Шеллера. Мои прежние опыты показали, что избыток щавелевой кислоты не мешает полноте осаждения. В обоих случаях окончательно уран определялся в виде U_3O_8 . Параллельно UO_2 определялся титрованием перманганатом в горячем серноокислом растворе, а общее содержание U_3O_8 — осаждением азотнокислого раствора безугольным аммиаком. Все определения производились или из отдельных навесок, или из одной общей навески, доведенной после растворения в H_2SO_4 до определенного объема (обычно 100 мл), из которого брались пробы равных объемов.

В табл. 1 приведены результаты разделения четырехвалентного и шестивалентного урана в солях с различным относительным содержанием обоих компонентов: в первой графе указан исходный материал, во второй — процентное содержание UO_2 (выраженное в U_3O_8), полученное объемным методом, в четвертой — общее количество U_3O_8 , полученное осаждением азотнокислого раствора аммиаком, а в третьей — UO_2 по разности U_3O_8 и UO_2 ; в остальных графах — результаты осаждения подата калия, в пятой — UO_2 , осажденный иодатом, в шестой — UO_2 из фильтрата и в седьмой — их сумма.

Таблица 1
Разделение четырехвалентного и шестивалентного урана иодатом калия (в %)

Исходный материал	UO_2 , объемн. опред. в U_3O_8	UO_2 по раз- ности в U_3O_8	Общее колич. U_3O_8	UO_2 , осажд. иодатом в U_3O_8	UO_2 из филь- трата в U_3O_8	Общее колич. U_3O_8
$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	52,89	—	—	52,63	—	—
	48,03	—	—	47,9	—	—
$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с неб. сод. UO_2	47,1	3,5	50,6	47,1	4,27	51,37
	—	—	—	47,7	3,98	51,68
$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с неб. сод. UO_2	54,6	—	55,9	54,67	Не опр.	—
$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с неб. сод. UO_2	53,7	2,16	55,9	53,75	1,9	55,65
	—	—	55,9	52,41	3,21	55,62
С неб. сод. $\text{UCl}_6 + \text{UCl}_4(n\text{H}_2\text{O})$	5,26	57,11	62,37	5,3	57,19	62,49
	—	—	—	5,4	56,52	61,92

Таблица 2

Общее колич. U_3O_8 (объемн. + приб.)	Объемн. опр. UO_2 в U_3O_8	Приб. U_3O_8	UO_2 , осажд. К JO_3 в U_3O_8	В фильтр. U_3O_8	Общее колич. получ. U_3O_8
0,0609	0,0268	0,0341	0,0267	0,0335	0,0602
0,122	0,0537	0,0683	0,0563	0,0682	0,1245
0,1265	0,07722	0,04935	0,07723	0,0494	0,1266
0,1584	0,0597	0,0987	0,06137	0,0982	0,1595

В табл. 2 приведены результаты разделения в серноокислом уране с прибавлением раствора уранила определенного содержания, причем в первой графе за исходный материал принята сумма UO_2 , полученного

объемным методом, и прибавленного U_3O_8 из уранила, во второй графе—объемное определение UO_2 , в третьей—прибавленный U_3O_8 , в четвертой UO_2 , осажженный иодатом, в пятой— UO_2 из фильтрата и в шестой—их сумма. Ввиду того что во всех случаях уран окончательно взвешивался в виде U_3O_8 , в таблице все результаты приведены в виде U_3O_8 , а объемные определения также перечислены на U_3O_8 .

Кроме того разделение было произведено в U_3O_8 , полученном прокаливанием азотнокислого уранила, причем объемное определение дало 28,9% UO_2 и по разности 71,1 UO_3 . Осаждение иодатом калия: 28,66% UO_2 и из фильтрата 71,66% UO_3 .

Как видно из таблиц, разница между объемным определением UO_2 и полученным осаждением иодатом не превышает ошибок опыта, так же как и разница между UO_3 , вычисленным по разности и полученным из фильтрата, т. е. четырехвалентный уран количественно осаждается иодатом, а шестивалентный остается в растворе. По сравнению с существующими методами, как мне кажется, разделение иодатом калия является наиболее простым и скорым, однако необходимо еще проверить этот метод на природных минералах и рудах.

Радиевый институт
Академия Наук СССР

Поступило
28 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Хлопин и Э. К. Герлинг, Журн. общей химии, **6**, 1701 (1936).
² F. Hecht u. H. Krafft, ZS. für analyt. Chem., **106**, 321—330 (1936). ³ А. Е. Полесицкий, Тр. Радиевого института, **2**, 82 (1933). ⁴ W. Schoeller
a. H. Webb, Analyst, **58**, 143—147 (1933).