

Урановая мануфактура

Предисловие от переводчика.

Данный текст является переводом статьи Carl Willis «Uranium Chemistry» и описывает полный цикл производства урана от руды до чистого продукта в условиях домашней лаборатории. Я не призываю повторять изложенные здесь опыты и химические процессы. Весь материал помещен сугубо с ознакомительными целями.

Вы не получите уран, пригодный для создания ядерного заряда или реакторного топлива, так как описанные здесь процессы не предполагают обогащение природного урана изотопом 235.

Ваш Олег Айзон.

«Химия Урана».



Чистый уран и его соединения в настоящее время не доступны для ученого-любителя, коллекционера или студента. Что же делать? Конечно же, получить их самому! (На фото слева вы видите «желтый кек» домашнего производства) Это первая короткая статья из серии о том, как выделить уран и его соединения из руды для личных нужд. Есть различия в том, как это делается в промышленности и как это может быть повторено в типичных домашних условиях. Имеются так же различия в исходных материалах, некоторые из которых могли бы быть без труда получены в старые добрые времена («Возьмите галлон дымящей азотной кислоты и немного

глицерина у вашего научного руководителя...») и теми ограничениями, которые накладывает современный мир на приобретения химических реактивов.

Всё изложенное здесь предполагает достаточные знания и зрелое отношение к технике безопасности.

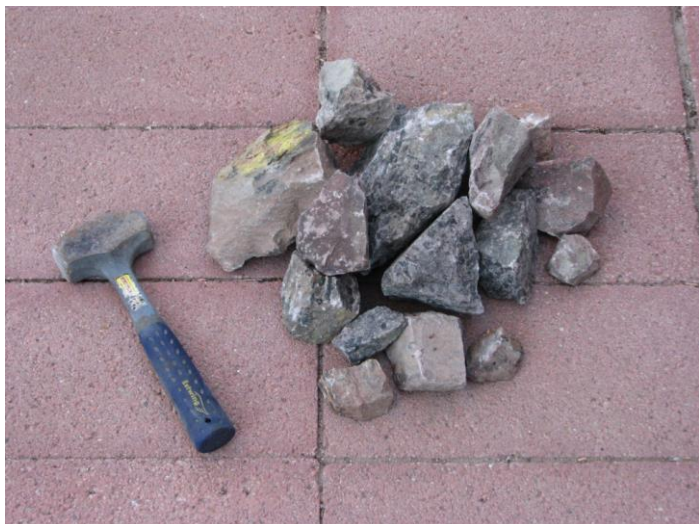


На этой фотографии показаны соединения урана, которые могут быть легко получены в домашних условиях.

В ампулах, слева направо: оксид уранила (UO_3); Перекись уранила ($\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); закись-окись урана, U_3O_8 ; диуранат натрия ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); тетрафторид урана ($\text{UF}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$); Перуранат натрия в растворе; хлорид уранила (UO_2Cl_2) в растворе. На переднем плане представлен гальванический слой диоксида урана.

- Часть I: Сбор урановой руды
- Часть II: Дробление, измельчение; кислотное выщелачивание
- Часть III: Осаждение аммиаком и получение карбоната.
- Часть IV: Получение «желтого кека» - перекиси уранила.
- Часть V: Оксиды урана (UO_3); U_3O_8 ; соли уранила.
- Часть VI: Получение двуокиси урана (UO_2) путем электролиза.
- Часть VII: Тетрафторид урана (UF_4).
- Часть VIII: Странное вещество: "перуранат натрия".
- Часть IX: Получение металлического урана.

Часть I. Сбор урановой руды



Как переводчик, могу отослать Вас к оригиналу текста статьи, и вы поедите в солнечную Юту, добывать урановую руду, но я буду милостив и более близок к нашим реалиям.

Достать куски урановой руды Вы без труда можете на старых заброшенных урановых карьерах, дорогах, ведущих у урановым шахтам и отвалам. Таких мест полно на просторах бывшего СССР. Наиболее известные из них – Желтые Воды, Кировоград и Смолино на Украине. Краснокаменск и гора Бык в России. Стоит немного «покопать» в интернете по истории добычи урана и данный вопрос не будет для

вас проблемой.- прим. Перев.

Единственно, придется снарядить небольшую экспедицию на машине с высоким клиренсом и хорошей подвеской или идти пешком, с рюкзаком, от ближайшей ж/д станции.



Вам не нужно быть геологом, но вам обязательно потребуется хороший радиометр, чтобы отличить радиоактивную породу, содержащую уран, от «пустой». Лучше всего для этих целей подходит сцинтилляционный детектор.

Для поиска урановой руды можно вполне успешно использовать радиометры с несколькими счетчиками Гейгера типа СБМ-20 или со слюдяными счетчиками. – прим. перев.

Естественно, я не рекомендую Вам тащить в поход хрупкие датчики с огромными и

дорогими кристаллами йодида натрия. Лучше всего для этой цели подойдут сцинтилляторы на основе пластика или BGO. На фото вы видите изображение моего сцинтилляционного поискового радиометра.

Неплохо иметь у себя дома кусочек урановой руды в качестве стандартного источника и проверять по нему работоспособность вашего прибора перед поисками. А «в поле» можно приблизительно прикинуть радиоактивность попавшейся руды относительно вашего образца.

Если рассуждать здраво, то вам понадобится ещё кое-что:

- Рюкзак.
- Геологический молоток.
- Топографические карты и GPS-навигатор.

Процедура поиска зависит от индивидуального стиля и техники. Мне особенно нравится двигать датчик сцинтиллятора «подметающими» движениями вверх-вниз по горным породам или горизонтально над отвалами. Есть вероятность, что из-за этих мотаний может выйти из строя BNC разъем коаксиального кабеля, поэтому я всегда беру с собой в экспедицию некоторые запчасти.

Я собираю ультра-активные образцы руды себе в коллекцию минералов, а так же низкосортную руду, из которой я получаю уран для экспериментов.

Разница в том, что высокоактивная руда будет легко зашкаливать радиометр на нижних поддиапазонах, в то время, как субфебрильный (малоактивный) материал будет показывать 5000-10000 CPM на датчике CDV-700

При поиске радиометром со счетчиком типа СБМ-20 высокоактивная руда покажет 200.....500мкЗв/ч при снятой крышке фильтра счетчика, а низко-активная – до 30.....50мкЗв/ч – прим. Перев.

Можно заполнить пару больших ведер низкосортной рудой за один день, а можно вернуться домой только с двумя-тремя кусками высокоактивных образцов.

Никогда и ни при каких условиях не следует вести сбор в подземных шахтных выработках. В штольнях полно ядовитых газов и других опасностей. К тому же, общий радиационный фон в шахтах настолько высок, что сильно затрудняет поиск сцинтиллятором отдельных камней.

От переводчика:

- *После поисков хорошо мойте руки, обувь и стирайте одежду, а затем проверяйте их на радиоактивное загрязнение радиометром.*
- *Некоторые энтузиасты рекомендуют искать радиоактивные руды по характерному внешнему виду, но это доступно только специалистам-геологам.*
- *Так же, некоторые советуют использовать ультрафиолетовую лампу для поисков урановой руды. Однако, далеко не все руды урана светятся в ультрафиолете, как пример – уранинит.*
- *Убедитесь, что территория, где вы собираетесь вести поиски, не является охраняемой.*
- *В некоторых странах, включая Россию, коллекционирование, покупка и продажа образцов радиоактивных руд частными лицами преследуется по закону. Помните об этом!*

Часть II.

Дробление, измельчение и кислотное выщелачивание.

Большие камни следует тщательно измельчить, чтобы облегчить растворение урана в реактивах. Большие куски очень плохо и долго растворяются в выщелачивающих растворах.

Я использую очень простой метод для превращения больших кусков руды в маленькие.

Расположившись у себя на заднем дворе, я просто начинаю разбивать молотком большие куски руды на твердой плите, помещенной в большую пластиковую коробку.

Я бью камни снова и снова, измельчая все куски до размера горошины. Это тяжелый ручной труд. Затем я просеиваю всю массу через металлическую сетку для курятников с размером ячейки 6 мм, а потом и через кухонное сито.

Образуется три фракции:

1. Фракция, которая не прошла через сетку 6 мм – отправляется опять на дробление полотком.
2. Фракция, которая прошла через сетку 6 мм, но не прошла через кухонное сито – отправляется в шаровую мельницу.
3. Фракция, которая прошла через сито считается готовой к выщелачиванию.



Моя шаровая мельница была куплена на eBay и весит около 6,5кг. Она вполне пригодна для хорошего перемалывания руды. Чтобы барабан мельницы имел лучшее сцепление с роликами, я обмотал его по окружности клейкой лентой, а на ролики нанес несколько капель меда. Для измельчения смеси приобретите стальные шарики диаметром от 1,2 до 2см.

Такие шарики можно выбить из подшипников разного размера. – прим. Перев.

Я, как правило, ложу до 2,4кг шаров и до 2,4 кг руды. За день мельница может измельчить порцию руды до состояния порошка, который будет проходить сквозь кухонное сито.



Выщелачивание урана может быть произведено кислотами или карбонатами. В промышленности выбор зависит от химического состава руды. Если руда имеет в основном карбонатный состав, то использовать кислоту не экономично, но зато кислота более агрессивна.

Боб Лазар из UnitedNuclear.com подробно описал процесс карбонатного выщелачивания.

(Я сделаю перевод этой статьи по карбонатному выщелачиванию позже. – прим. Перев.)

Мне нравится кислотный процесс с моей рудой из Юты. Кислота реагирует очень быстро и полностью. Я использую кислоту и для

выщелачивания карбонатов и для измельчения руды в пульпу мельче, чем в шаровой мельнице. Кислота, которую я применяю – Соляная кислота 33%, которую я наливаю прямо из канистры. *(подойдет концентрированная HCL 33...37% - прим. Перев.).*

Сначала я насыпаю измельченную руду на дно 20 литрового ведра и немного смачиваю её водой, перемешивая, чтобы получить равномерную суспензию. А затем добавляю соляную кислоту. Во время реакции кислоты с кальцитом и доломитом в песчанике выделяется очень много углекислого газа. Я периодически перемешиваю содержимое ведра, разбивая комки, и добавляю кислоту, чтобы РН раствора оставался всегда кислым.

Кислоты могут извлечь значительную часть урана, только если он находится в VI степени окисления. Таким образом, в ведро с реакционной смесью необходимо добавить ещё и окислитель, чтобы перевести U (IV), содержащийся в руде, в U (VI).

Я предпочитаю хлорный отбеливатель, как самый дешевый для этой цели. (Вы должны полностью понять смысл происходящего, прежде, чем браться за это на практике).

Добавляйте отбеливатель, перемешивайте и снова добавляйте

Внимание! При этом из смеси выделяется ядовитый газ Хлор! Не дышите им и проводите процесс только на открытом воздухе!

Изначально продукт выщелачивания имеет цвет лесной зелени, но после добавления отбеливателя он становится светло-зелено-яблочного оттенка вследствие окисления Fe (II) в Fe (III). Железо, на самом деле, является катализатором в этом процессе выщелачивания: Fe (III) будет окислять U (IV).

Хлорка обычно защелачивает реакционную смесь и её надо снова закислить, после добавления отбеливателя. Другие окислители (KClO₃, KMnO₄, MnO₂, и H₂O₂) тоже сгодятся для этого процесса, но они имеют более высокую стоимость.



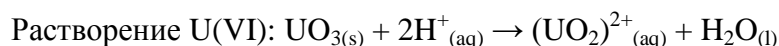
В течение нескольких дней отстаивайте и периодически перемешивайте реакционную смесь, потом слейте её.

Эта смесь яблочно зеленого цвета и очень мутная, не смотря на длительное отстаивание.

Я отфильтровал её при помощи пластиковой воронки и фильтров для кофе. Но это не дало желаемого результата.

Тогда я применил вакуумную фильтрацию и фильтр из тонкой и качественной фильтровальной бумаги. Результат показан на рисунке слева.

Резюме: Кислотный процесс выщелачивания, описанный выше, включает в себя следующие реакции:



Часть III:

Осаждение аммиаком и получение карбоната.



Карбонатные растворы являются хорошими растворителями для соединений U (VI), удерживая уран в растворе, тогда как большинство других элементов, образуют с аммиаком нерастворимые соли, которые выпадают в осадок. Слева изображен продукт на этой стадии: желтый и очень флюоресцентный раствор, содержащий ионы уранилкарбоната $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$.

Чтобы его получить, надо произвести кислотное выщелачивание из Части II и реакцию с аммиаком, которая осадит уран и оставит в растворе побочные элементы.

Для этого шага потребуются следующие химические вещества:

- Раствор аммиака 25% (продается, как бытовое моющее средство). Но он должен быть чистым, без примеси поверхностно-активных веществ.
- Карбонат натрия Na_2CO_3 – углекислый натрий, кальцинированная сода. Продается в магазинах бытовой химии как моющее средство.
- Бикарбонат натрия – пищевая сода.

Начнем с зеленым фильтрата HCl , полученного в Части II.

При помешивании вливаем в это фильтрат достаточное количество раствора аммиака, чтобы pH поднялся до 10 и образовался объемный осадок.

В фильтрат необходимо добавить достаточное количество раствора аммиака, чтобы поднять pH до 10 и образовался объемный осадок. При pH = 5 начинает появляться желтый осадок диураната($\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$).

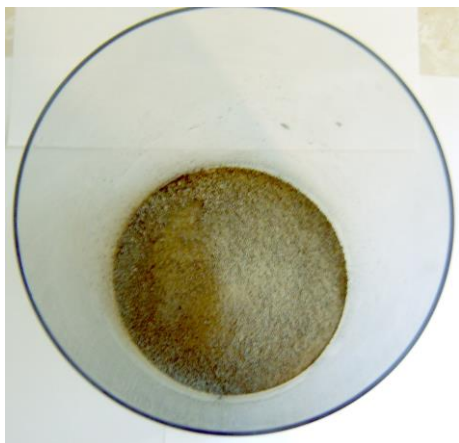
При дальнейшем прибавлении аммиака осадок становится темно-зелено-оливкового цвета.

Некоторые могут возразить, что я должен прекратить добавление NH_3 при pH = 5-7 и добиться некоторой селективности для урана. Возможно, это хорошая идея, я не пробовал так делать.

Причина, по добавлению до pH = 10, чтобы:

А. Обеспечить полное осаждение урана.

Б. Получить избыток NH_3 для образования растворимых комплексов Zn, Cu, Ni, Ag, Cd.



Емкость закрывают герметично крышкой и дают осадку отстояться.

После отстаивания, прозрачную пурпурную жидкость, содержащую комплексы аммиака сливают, а осадок отделяют и промывают 3...5 раз кипящей водой для удаления аммиака и растворимых солей. Сушить осадок не обязательно, но если сделать это, то получится желто-коричневый порошок, как на фото слева.

Карбонатное выщелачивание аммиачного осадка используется для отделения урана с небольшим количеством других примесей (вольфрамом и молибденом) от всего остального, главным образом, железа. Я мог бы просто сразу выщелачивать руду карбонатом, но, по моему опыту, карбонат очень медленно растворяет руду из Юты.

Железисто-кварцито-пегматитовые руды Украины тоже практически не поддаются прямому карбонатному выщелачиванию. – прим. Перев.

Кислотное выщелачивание и осаждение аммиаком позволяет получить более концентрированный, мелкодисперсный и окисленный продукт для карбонатного выщелачивания.

Мой рецепт карбонатного выщелачивания таков:

В 20-и литровом ведре растворить 2 кг соды в 13 л. горячей воды.

Раствор пищевой соды достаточно щелочной, чтобы растворить уран, так и должно быть, Буфер pH 10,5. Потребуется 2-3 упаковки соды. Атмосферный CO₂ также является частью этого

равновесия.

Сам процесс выщелачивания весьма занятный: я сделал установку, включающую в себя небольшую микроволновую печь, длинную пластиковую трубку, ведро и погружной аквариумный насос (см. фото слева).

В боковой стенке духовки сверлятся два маленьких отверстия для трубки (эти отверстия слишком малы, чтобы излучать микроволны) Длинная пластиковая трубка свернута в спираль и



свободно лежит внутри микроволновой печи, а её концы выведены наружу через отверстия.

Погружной насос находится в ведре и прогоняет раствор по кругу из ведра по трубке через микроволновую печь обратно в ведро. Температура нагрева раствора в трубке внутри микроволновки должна приблизиться к 80°C после того как система поработает некоторое время. Очевидно, что понадобится немного поэкспериментировать, чтобы определить длину трубки. Не допускайте закипания раствора!

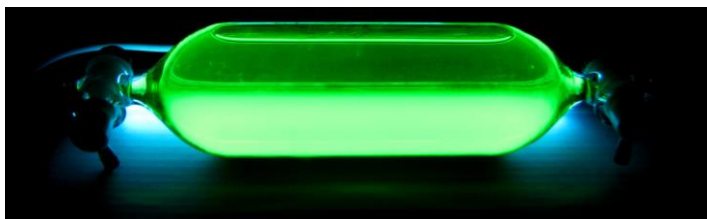
Ведро заливают до половины раствором карбоната и добавляют аммиачный осадок диураната, полученный в результате нейтрализации 2 литров маточного кислотного раствора.

После запуска насоса и микроволновой печи, желтый цвет урана появляется практически сразу. Я запускаю эту систему на несколько часов ежедневно в течении 2...3 дней.



Уран поглощает CO_3^{2-} , поэтому необходимо периодически добавлять соду для поддержания pH около 10,5.

Обогащенный раствор сливают порциями, при необходимости, направляя выводную трубку из печки на фильтр для кофе. В сосуд под воронкой с фильтром собирается прозрачный желтый раствор. Затем необходимо провести вакуумную фильтрацию на более тонком и качественном фильтре, чтобы удалить все следы мутности.



О, и я должен упомянуть, флуоресценцию! Ионы уранила светятся ярким зеленым светом в длинно- и коротковолновом ультрафиолете.

Часть IV:

Получение «Желтого кека» - перекиси уранила.



Прежде всего, следует упомянуть, что «желтый кек» - это не вещество с конкретным составом. В промышленности так называют концентраты-полуфабрикаты урана, не зависимо от их химической формулы. «Желтый кек» состоять из уранилкарбоната, ураната или диураната аммония, оксидов урана. Сегодня большинство урановой промышленности выпускает концентрат состава U_3O_8 , который даже не желтого цвета! **Здесь мы будем осаждать «желтый кек» перекиси уранила ($\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)**, который действительно имеет насыщенный желтый цвет. Что ещё более важно – эта реакция осаждения очень избирательна к соединениям урана. Перекись урана является

одним из немногих неорганических пероксидов, которые нерастворимы в воде.

Итак, 1 литр уранилкарбонатного раствора, полученного в Части III, разделяем на две порции – 700мл и 300мл.

Большая часть (700мл) нейтрализуется соляной кислотой до $\text{pH} = 3$, что сопровождается выделением большого количества углекислого газа. Затем этот раствор следует прокипятить, чтобы удалить растворенный CO_2 . В процессе нейтрализации может выпасть немного осадка, который следует оставить в растворе.

Малая порция (300мл) откладывается на потом.

Перекись водорода в избытке добавляется в дегазированный раствор, пока он ещё горячий.

Чем горячее раствор, тем лучше выпадает осадок.

Я предпочитаю чистую 27% перекись водорода. Добавляем её в количестве 20 мл на литр раствора.

Обратите внимание: 27% перекись более опасна, чем обычная аптечная – она способна вызывать сильные ожоги на коже.

В результате мы получим светло-желтый осадок, который быстро выпадает из раствора. и pH тоже резко падает.

Формулы ниже иллюстрируют, что реакция идет с образованием кислоты, которая сопровождает образование пероксида уранила.

Теперь о второй, малой (300мл) порции раствора уранилкарбоната.

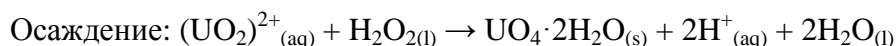
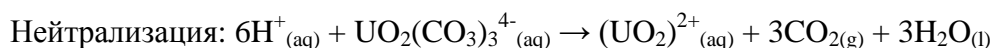
Я использую её, чтобы нейтрализовывать излишки кислоты в процессе реакции первой порции с перекисью водорода до возврата pH к 3-4. Добавляем этот раствор к реакционной смеси, пока она остается почти кипящей. Если останутся излишки – верните их в ведро с уранилкарбонатом, откуда и было взято, до того момента, когда соберетесь делать следующую партию.

При добавлении карбоната может появиться небольшое красноватое или оранжевое окрашивание - см Часть VIII ниже для объяснения.

Окончание: Позвольте осадку выпадать и регулируйте этот процесс в закрытой емкости в течении нескольких часов. Слейте жидкость и промойте осадок несколько раз дистиллированной водой. Высушите осадок в стеклянной термоупорной кастрюле, в микроволновой печи.

Резюме: Неочищенный уранилкарбонат, полученный в части III, нейтрализуют кислотой с образованием раствора уранила. Затем осаждают из этого раствора пероксид урана. Эта реакция очень селективна и позволяет отделить чистый уран от других примесей.

Следует отметить, что стехиометрическое соотношение анионов уранилкарбоната, воды и образующегося пероксида уранила зависит от некоторых неконтролируемых переменных условий, поэтому формулы, приведенные ниже, помещены только в качестве образца.



Часть V:

Оксиды урана (UO3); U3O8; соли уранила.



Уран в виде пероксида на стадии IV может быть дополнительно очищен, путем перевода его в оксиды UO3 или U3O8. Ярко-оранжевый UO3 является конечным продуктом моей рутинной очистки и вратами к другим урановым соединениям. Он получается путем нагревания сухого пероксида урана $\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в открытой посуде при 300°C . В процессе нагрева испаряются летучие загрязняющие вещества - вода, кислород, аммиак, галогены, перекись водорода.

С самого начала нагревания хорошо перемешивайте пероксид урана до тех пор, пока весь продукт не приобретет ярко-оранжевый цвет. Если температура поддерживается надлежащим

образом, то продукт будет иметь чистый оранжевый цвет. Если Вы перегреете реакционную смесь, то оранжевый UO3 начнет превращаться в коричнево-зеленый U3O8.

Мне нравится UO3 в качестве конечного результата тем, что он легко растворяется в кислотах, имеет определенную стехиометрию, и не требует много тепла, для своего образования. Я храню свои запасы урана именно в виде UO3.

Если желательно получить именно U3O8, то просто нагревайте оранжевый UO3 до тех пор, пока он не станет равномерно темно-коричнево-зеленого цвета. Этот процесс требует много тепла и производит продукт смешанной валентности и переменного стехиометрии, что затрудняет растворение его в кислоте.

Есть один ловкий трюк для приготовления U3O8. Он состоит в использовании его большого тангенса угла диэлектрических потерь при завершении реакции из UO3 в микроволновой печи. Насыпьте в большой керамический тигель тонким слоем готовый U3O8 и досыпьте сверху до половины свежим UO3. Оксид U3O8 сильно нагревается от микроволн и тепло завершает превращение свежего UO3.

Часть VI:

Получение двуокиси урана (UO₂) путем электролиза.



Тонкий слой UO₂ может быть получен гальваническим путем на металлическом катоде из солей уранила. Этот процесс не является эффективным с электрохимической точки зрения, т.к. большая часть энергии расходуется на газообразование и выделение тепла, но потенциально очень удобен для изготовления полупроводниковых компонентов для экспериментальных «камер деления».

«Камера деления» - это специальная модификация ионизационной камеры, предназначенная для

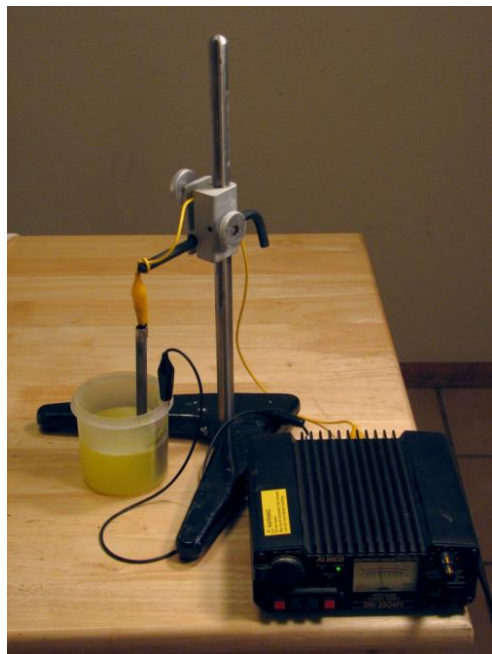
регистрации нейтронов. – прим. Перев.

Вам понадобятся следующие инструменты и материалы:

- UO₃ (см Часть V).
- разбавленная серная кислота (аккумуляторный электролит).
- Раствор аммиака (технический нашатырный спирт 25%).
- Точный pH-метр.
- Катод для осаждения. Я с успехом использую медный лист и коробку с лезвиями.
- Не окисляющийся анод. Я рекомендую титановый электрод с платиновым напылением. Он очень изнosoустойчив. *(Ага, как раз для нас! Титановый...с платиновым напылением... Стоит попробовать обыкновенный графит. – прим.Перев).*
- Блок питания постоянного тока 15Вольт, 10А. *(Подойдет зарядное устройство для аккумуляторов,. – прим. Перев.).*
- Пластиковая или стеклянная емкость.

В моем эксперименте я использовал пластиковый ~ 300 мл контейнер для пищевых продуктов в качестве электролизера. В будущем я планирую использовать стеклянную емкость из-за нагрева электролита.

Чтобы приготовить электролит, я растворил 6 г UO₃ в аккумуляторной серной кислоте, а затем частично нейтрализовал аммиаком до pH = 2,0. Полученный раствор я поместил в электролизер и разбавил до ~ 300 мл раствором 0,2 М (NH₄)₂SO₄, приготовленным ранее из кислоты и нашатырного спирта (25% р-р аммиака). Наконец, довел pH до 2,5 с помощью нескольких капель кислоты. Теперь настало время, чтобы включить ток!



В электролизере анод устанавливается в виде цилиндра вертикально, а катод возле стенки. См фото слева. Я получил наилучшие результаты, когда катод имел площадь не более чем 15 см² в сторону анода. Обратная сторона катода будет иметь минимальное покрытие, за исключением периферии. После включения источника питания электролиз начинается с бурного выделения газа на обоих электродах. В процессе электролиза раствор нагревается и ток может расти или падать. Я перемещал анод ближе и дальше от катода, чтобы установить ток около 10А.

Осадок начинает появляться в виде бархатистого черного слоя. Мои электроды покрывались осадком примерно за 5 мин. Более толстый слой осадка на электрода хоть и содержит больший слой UO₂, но менее прочен и легко отваливается от электрода. Между фазами электролиза

уровень электролита можно восстанавливать, добавляя дистиллированной воды.



Пластины катодов дают примерно 2000-3000 CPM на торцевом счетчике Гейгера-Мюллера, что указывает на действительное наличие UO_2 .

Если катоды испачканы осажденными солями уранила, то их можно отмыть быстрым ополаскиванием в растворе разбавленной HCl , и слой UO_2 при этом не будет поврежден.

Я успешно использовал медные ленты с подобным покрытием диоксидом урана в качестве полупроводника для детекторного приемника с диодным переходом, образованным между слоем диоксида урана и пучком стальных проволочек. Такое радио работает, но плохо. Мне необходимо экспериментировать с условиями и исходными материалами, чтобы лучше понять полупроводниковые свойства UO_2 .

Резюме:

$U(VI)$, переходит в $U(IV)$ на катоде электрохимической ячейки. О промежуточных и побочных продуктах этого процесса, похоже, не очень хорошо известно.

Эта процедура взята из Maya and Gonzalez под названием "Electrodeposition of uranium dioxide films," J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 261(3) 605-607 (2004).

Я не хочу давать полную ссылку на текст Springer, т.к. Спрингер является известным Google-спамером и не заслуживает своей прибыли.

Часть VII: тетрафторид урана.



Тетрафторид урана (UF_4), известен как «зеленая соль» в урановой промышленности и является важным промежуточным продуктом в производстве металлического урана и, как и гексафторид урана, необходим для газодиффузионного процесса обогащения урана.

Он не растворим в воде и является наиболее типичным соединением $U(IV)$. Процесс, описанный здесь, позволяет получить кристаллогидрат $UF_4 \cdot 2.5H_2O$.

Этот процесс начинается с поездки в супермаркет для покупки пятновыводителя [Whink Rust Stain Remover](#) и бутылочки с витамином «С» по 1000мг в таблетках

Американский пятновыводитель – это конечно замечательно, однако, он не для наших реалий. Если «копнуть по глубже», то окажется, что в состав этого пятновыводителя входит фтористоводородная (плавиковая) кислота. Чем заменить этот буржуйский пятновыводитель я, честно говоря, не знаю. Остается только попробовать достать раствор 2...3М HF (плавиковой кислоты) в «Химреактивах». Автор статьи сам не в восторге от использования этого пятновыводителя. – прим.Перев.

Будьте осторожны! В этом процессе раствор нагревается до кипения! Не дышите токсичными парами!



Я провожу реакцию восстановления U (VI) в U (IV) в растворе с аскорбиновой кислотой и Cu (II) катализатором, и одновременно осаждаю U (IV), при помощи HF. Хлорид-ионы тут так же необходимы, т.к. разбавленная соляная кислота выполняет роль растворителя. Слева я поместил картинку со всеми необходимыми реактивами. Вот их список:

- 2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос, кристаллогидрат сульфата меди).
- 10,2 г UO_3 .
- 100 мл пятновыводителя Whink или 2-3М HF.
- 20 мл соляной кислоты 33...37%.
- кипящая дистиллированная вода.
- Витамин С 1000 мг таблетки.

Растворить UO_3 в 20 мл конц. Соляной кислоты с 50 мл кипящей дистиллированной воды в колбе Эрленмейлера или аналогичном сосуде, с образованием желтого раствора уранила. Добавьте CuSO_4 и Whink, в раствор положите кусочки стеклянных трубочек, чтобы помочь процессу кипения («кипелки») и отложите в сторону.

Раздавите таблетки Витамина С.

В другом сосуде перемешайте порошок Витамина С с 50 мл кипящей дистиллированной воды, чтобы растворилось как можно больше материала. Этот «грязный» раствор профильтруйте несколько раз. Лучше всего применить вакуумную фильтрацию из-за присутствия связующего в таблетках. Если есть возможность – найдите чистый порошок витамина С. Мне не повезло с этим.



Когда раствор аскорбиновой кислоты готов, нагрейте первый раствор уранила в микроволновой печи до кипения. Когда он закипит – достаньте из микроволновой печи и добавьте в этот раствор несколько мл. раствора аскорбиновой кислоты. Раствор уранила сразу начинает приобретать голубовато-зеленоватый оттенок с желтыми пятнами там, где входит аскорбиновая кислота и образуется осадок.

Снова поместите колбу в микроволновку и нагрейте до кипения, а потом опять добавьте раствор аскорбинки. Повторяйте этот процесс снова и снова, пока будет идти реакция. Сейчас в колбе содержится раствор с ионами меди и осадком UF_4 .

Оставьте колбу остывать на час, чтобы полностью сформировался осадок. Жидкость слейте, осадок отделите и дважды промойте его в кипящей воде. Высушите осадок в микроволновке. Продукт должен выглядеть как на картинке в верхней части этой главы.

Мой выход был 12,6 г, почти количественный.

Меня вдохновил на это процесс патент США №3023078 (1962), «Производство тетрафторида урана», Роберт Дж Аллен и Генри Г. Петров. Но они предпочитают осаждение не с аскорбиновой кислотой, а с диоксидом серы. Однако, для кухонной химии аскорбинка гораздо проще в использовании.

Я так же экспериментировал с осаждением при помощи сероводорода в слабокислом растворе хлорида уранила и добился успеха. Но мне пришлось приложить большие усилия, чтобы построить аппарат с замкнутым и герметичным газовым циклом, а так же, чтобы получить сульфид алюминия для генератора сероводорода. Сероводород вообще, очень неприятная вещь.

Резюме: U (VI), косвенно переводится в U (IV) аскорбиновой кислотой (которая окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты) и осаждается фтором. Ионы меди и хлора играют роль катализаторов и не учитываются в формулах ниже, хотя играют очень важную роль.

Восстановление: $(\text{UO}_2)^{2+}_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{6(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{U}^{4+}_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{6(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Осаждение: $\text{U}^{4+}_{(\text{aq})} + 4\text{HF}_{(\text{aq})} + 2.5\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{UF}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})}$

Часть VIII:

Странное вещество: «Перуранат натрия»



Реакция перекиси уранила и карбоната натрия образует кроваво-красный раствор, который при разбавлении становится темно-оранжевым.

Что особенно странно в этом соединении, так это то, что будучи растворенным в 70% изопропанол, оно разделяется на два прозрачных слоя жидкости: один кроваво-красный, а другой золотой. Вы можете трясти эту жидкость как пожелаете, но в конце она всё равно разделится на слои, как масло и уксус, с «урановой кровью» на дне. Обе жидкости растворимы в избытке воды.

Ни карбонат натрия, ни пероксид уранила сами по себе не образуют такое «масло» с изопропанолом. Чистый гидроксид натрия образует желтый раствор: карбонат, очевидно, необходим для образования красноватого слоя жидкости.

В 1903 году, в докладе J. Алоу, названном «Новый класс перуранатов», который появился в «Новостях химии»,

упоминается следующее:

"Раствор нитрата урана обрабатывают перекисью водорода в количестве, достаточном для осаждения всего урана, который отмывают декантацией и добавляют некоторое количество щелочного карбоната. Таким образом, мы получаем красный раствор, который, при обработке обычным спиртом, дает красное масло [...]"

Алоу переходит к описанию метода для осаждения с метанолом темно-красного нестабильного твердого «перураната». Он вывел его формулу как $\text{UO}_5\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на основе количественного анализа.

Часть IX:

Получение металлического урана.

Во-первых, я должен отметить, что некоторые аспекты этого высокотемпературного металлотермического процесса не совсем для "кухонной химии." Я восстанавливал безводный UF_4 мелко измельченным металлическим кальцием в специальном тигле из оксида магния MgO .

Вот список необходимых материалов:

- $\text{UF}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (из Части VII).
- ~ 25 г металлического гранулированного кальция (размер гранул – 8 сито), приобретается на eBay, 55 \$ за 500 г.
- 100-мл тигель из MgO с прямыми стенками, от [Ozark Technical Ceramics](#) (\$ 35)
- 1 кг MgO порошка, от [Ozark Technical Ceramics](#) (\$ 10).
- Пустая жестяная банка из-под краски.
- Песок.
- Короткий кусок Mg ленты.
- ~ 5 г измельченного йода.

- Ледяная уксусная кислота.
- Ацетон.
- Вакуумный насос.
- Вакуумная камера, рассчитанная на $\sim 400^\circ\text{C}$.



Это длинный список вещей, некоторые из которых являются достаточно дорогостоящими и экзотическими. Кроме того, эта реакция однозначно должна проводиться на открытом воздухе, вдали от горючих материалов и других людей.

Перед тем, как загореться энтузиазмом и достать свой кошелек, ознакомьтесь с нижеприведенными результатами.

Хотя эта реакция и производит металлический уран, но масштаб такого производства слишком мал, чтобы выделить чистый металл из его смеси со шлаком в «котелке».



UF₄, используемый в процессе металлотермического восстановления, должен быть безводным. Если это не достигнуто, то влага из кристаллогидрата будет отнимать тепло от металла, образование пара вызовет реакцию со вспышкой и брызгами. UF₄ • 2.5H₂O не может быть обезвожен на воздухе (он будет реагировать с кислородом, окисляясь в оксиды урана), так что необходимо использовать вакуумную систему.

Я использую 2,75 дюймовый штуцер, связанный длинной 1,4 дюймовой медной трубкой с двухступенчатым вакуумным насосом. Некоторое количество UF₄ • 2.5H₂O запечатывается герметично в камеру, запускается насос и камера сильно нагревается на газовой плите. Процесс вакуумирования можно контролировать при помощи

безэлектродной газоразрядной трубки, установленной на выходе насоса и возбуждаемой катушкой Тесла. Если разряд серо-фиолетовый – значит вода вся испарилась. У меня на это ушло почти 3 часа.



Смешивание и воспламенение заряда: Безводный UF₄ охлаждают, извлекают из вакуумной камеры и смешивают с гранулированным кальцием.

Я приготовил 67 г UF₄, в плотно закрытой пластиковой бутылке и смешал его с 21 г кальция

(25% стехиометрического избытка). Затем смесь поместил 100 мл тигель из MgO, заполняя его на 2/3 полного объема. Порошок очень «пушистый» и заполнять трудно. Короткий кусок магниевой ленты вставляется в центр заряда. И, наконец, сверху насыпается смесь из 5г. измельченного йода и чуть большим количеством кальция, чтобы помочь инициировать реакцию, а CaI₂ снизит температуру плавления шлака. Тигель помещается в банку из-под краски и засыпается вокруг оксидом магния. Зажигается просто: поджигается кончик магниевой ленты. Вылетит много дыма и паров йода, хорошо подумайте, что вы будете с этим делать.



Через три часа тигель остывает достаточно, чтобы извлечь шлак.

Посидев около трех часов, тигель был достаточно прохладно, чтобы восстановить шлака. В этом эксперименте структура шлака варьирует в зависимости от глубины в тигле: сверху присутствует некоторое количество рыхлого и зернистого материала, который минимально радиоактивен, а на дне находится плотный коричнево-черный шлак, который довольно радиоактивен. Сам тигель в процессе реакции разрушается.

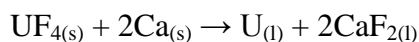
Я сохранил черный шлак с нижней части и изучил его свойства:

- Плохая электропроводность
- Высокая радиоактивность – 150 КСРМ на поверхности датчика ГМ.
- Огнеопасный. При поджигании порошка или скола начинают пробегать оранжевые искры через всю массу вещества.
- При реакции с соляной кислотой выделяет водород.
- Не выделяет заметных количеств газа из уксуса.



Я измельчил шлак и попытался промыть его в ледяной уксусной кислоте, чтобы удалить растворимые примеси оксида кальция, нитридов и йода, надеясь выделить чистый металлический уран. Шлак в целом был очень устойчив к действию уксуса, но некоторые соли кальция видимо всё же растворились, т.к. смешивание ацетона с декантатом уксуса привело к выпадению характерного осадка. Конечно же, уксус не растворяет основной побочный продукт CaF₂.

Выводы и резюме:



Моё металлотермическое восстановление в 100 мл тигле действительно производит некоторое количество металлического урана. Я делаю такой вывод, исходя из свойств полученного шлака: пирофорность, электропроводность, радиоактивность, растворение в соляной кислоте с выделением водорода.

Вместе с тем, уран здесь прочно связан с твердым и химически неотделимым шлаком CaF_2 и с некоторыми другими примесями, которые вероятно, включают оксиды урана. Если провести эту реакцию в большем масштабе, то можно получить более положительный результат – выделится достаточное количество тепла, чтобы отделить расплавленный уран, который осядет на дно сосуда, как у Дерби. Я считаю, что если у экспериментатора не получается выделить чистый металл, то практическая цель и точка эксперимента не достигнута.

В будущем, вероятно, я изучу электролитический синтез металла. [Shiokawa *et al.* \(J. Alloys and Compounds 255 \(1997\) p. 98-101\)](#). Но этот процесс уже не для «кухонной химии», т.к. включает в себя растворение продукта в ртутном катоде, который затем нужно выпарить, чтобы изолировать чистый U.