

Для проверки возможных систематических погрешностей методики измерений одновременно с Am^{241} облучалось Au^{197} .

Значение сечения реакции $\text{Au}^{197}(n, \gamma)\text{Au}^{198}$, измеренное с помощью пластмассового сцинтилляционного датчика, оказалось равным $\sigma(n, \gamma)\text{Au}^{197} = (140 \pm 15) \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$, что хорошо согласуется с полученным ранее значением $\sigma(n, \gamma)\text{Au}^{197} = 150 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$ [3] и указывает на применимость данной методики для измере-

ния сечения захвата для Am^{241} на быстрых нейтронах.

Поступила в Редакцию 15/X 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Stehr et al. Neutron Cross Sections, BNL-325, 1966.
2. В. М. Горбачев и др. Основные характеристики изотопов тяжелых элементов. М., Атомиздат, 1970.
3. И. В. Гордеев и др. Ядерно-физические константы. М., Атомиздат, 1963, стр. 316.

Химические и фазовые превращения в гексафториде урана при высоких температурах

Н. П. ГАЛКИН, Ю. Н. ТУМАНОВ

УДК 546.791:546.16

Гексафторид урана является термически устойчивым соединением. Об этом свидетельствует, в частности, то, что в процессе получения гексафторида урана при фторировании тетрафторида элементарным фтором в пламенном реакторе развиваются температуры, превышающие 1400°K [1].

В работе Кудрина [2] указывается, что в интервале температур $5 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4 \text{ }^\circ \text{K}$ основными составляющими плазмы, исходным газом для которой служил гексафторид урана, являются U , F_2 , F и F' . Вычислены также константы равновесия реакции [3]

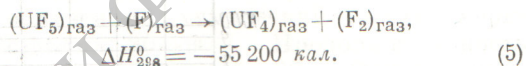


Для решения некоторых практических вопросов необходимо знать термодинамические и кинетические характеристики процесса газофазного разложения гексафторида урана, нагреваемого до температур $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ }^\circ \text{K}$. В этих условиях возможно выделение тетрафторида урана. В настоящей работе сделана попытка определить указанные характеристики.

Механизм разложения UF_6

Механизм разложения гексафторида урана до тетрафторида можно, по-видимому, представить следующей схемой потенциально возможных реакций:

- (1) $(\text{UF}_6)_{\text{газ}} \rightarrow (\text{UF}_5)_{\text{газ}} + (\text{F})_{\text{газ}}, \Delta H_{298}^0 = 80\,720 \text{ кал};$
- (2) $(\text{UF}_6)_{\text{газ}} \rightarrow (\text{UF}_4)_{\text{газ}} + (\text{F})_{\text{газ}}, \Delta H_{298}^0 = 93\,200 \text{ кал};$
- (3) $2(\text{F})_{\text{газ}} \rightarrow (\text{F}_2)_{\text{газ}}, \Delta H_{298}^0 = -38\,000 \text{ кал};$
- (4) $(\text{UF}_6)_{\text{газ}} + (\text{F})_{\text{газ}} \rightarrow (\text{UF}_5)_{\text{газ}} + (\text{F}_2)_{\text{газ}}, \Delta H_{298}^0 = -42\,720 \text{ кал};$



Реакции (1) и (2) имеют положительное изменение энтропии, реакции (3) — (5) — отрицательное. Поскольку реакции (1), (2), (4), (5) эндотермические, то при высоких температурах следует рассматривать лишь реакции (1), (2) и экзотермическую реакцию (3).

Термодинамика разложения UF_6

Для нахождения равновесных парциальных давлений в смеси, получающейся при нагревании гексафторида урана, необходимо решить систему из пяти уравнений:

$$K_{p_1} = \frac{p_{\text{UF}_5} p_{\text{F}}}{p_{\text{UF}_6}}; \quad (6)$$

$$K_{p_2} = \frac{p_{\text{UF}_4} p_{\text{F}}}{p_{\text{UF}_5}}; \quad (7)$$

$$K_{p_3} = \frac{p_{\text{F}_2}}{p_{\text{F}}^2}; \quad (8)$$

$$p_{\text{UF}_6} + p_{\text{UF}_5} + p_{\text{UF}_4} + p_{\text{UF}_2} + p_{\text{F}} = 1 \text{ атм}; \quad (9)$$

$$\frac{p_{\text{UF}_6} + p_{\text{UF}_5} + p_{\text{UF}_4}}{6p_{\text{UF}_6} + 5p_{\text{UF}_5} + 4p_{\text{UF}_4} + 2p_{\text{F}_2} + p_{\text{F}}} = \frac{1}{6}. \quad (10)$$

Здесь p_i — парциальные давления компонентов высокотемпературной газовой смеси;

$$K_{p_i} = e^{1/R \left(\Delta \Phi_{T,i}^* - \frac{\Delta H_{T,i}^0}{T} \right)}, \quad (11)$$

где K_{p_i} — константы равновесия реакций (1) — (3); $\Delta \Phi_{T,i}^*$ и $\Delta H_{T,i}^0$ — изменения приведенного термодинамического потенциала при темпера-

туре T и энтальпии реакции при абсолютном нуле; R — газовая постоянная. Величины $\Phi_{F_2}^*$ и Φ_F^* известны [4]. Значения $\Phi_{UF_6}^*$ рассчитаны в приближении жесткого ротатора — гармонического осциллятора — по известным значениям молекулярных констант, взятых из работы [5]. Термодинамические свойства газообразного тетрафторида урана вычислены по эквивалентным молекулярным постоянным T_d — модели молекулы UF_4 [6].

Термодинамические свойства пентафторида урана вычислены методом, изложенным в работе [7], в предположении, что молекулы UF_5 , как и другие пентафторидные молекулы [8], имеют структуру или тригональной бипирамиды точечной группы D_{3h} , или тетрагональной пирамиды точечной группы C_{4v} .

Хоскинс и Лорд [9] показали, что пентафторидные молекулы, например PF_5 и AsF_5 , в процессе внутримолекулярного обмена атомов фтора существуют с какой-то вероятностью как в виде тригональной бипирамиды, так и в виде тетрагональной пирамиды. Частота обмена определяется выражением

$$\nu \text{ (сек}^{-1}\text{)} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{1000\Delta E^*}{RT}\right) \exp(\Delta S/R), \quad (12)$$

где k и h — соответственно постоянные Больцмана и Планка; ΔS — разность энтропий D_{3h} и C_{4v} -структур; R — газовая постоянная; ΔE^* — разность потенциальных энергий D_{3h} - и C_{4v} -структур.

По оценке Хоскинса и Лорда [9], $\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$ лежит в интервале 1—10, но ближе к единице, а ΔS — в интервале 0—4,53 кал/моль·град.

Значения приведенного термодинамического потенциала газообразных фторидов урана (кал/моль·град) Таблица 1

| T, °K | UF ₆ | UF ₅ * | | UF ₄ ** (T _d) |
|-------|-----------------|-------------------|-----------------|--------------------------------------|
| | | D _{3h} | C _{4v} | |
| 1000 | 101,641 | 95,167 | 94,487 | 90,250 |
| 1400 | 112,396 | 104,005 | 103,355 | 97,590 |
| 1800 | 120,764 | 110,923 | 110,293 | 103,00 |
| 2200 | 127,610 | 116,608 | 115,998 | 107,558 |
| 2600 | 134,404 | 121,426 | 120,826 | 111,443 |
| 3000 | 139,424 | 125,610 | 125,020 | 114,810 |
| 3400 | 142,854 | 129,307 | 128,727 | 117,795 |
| 3800 | 146,817 | 132,618 | 131,048 | 120,459 |
| 4200 | 150,403 | 135,616 | 135,066 | 122,841 |

* Молекула UF₅ имеет один свободный электрон, и ее основное состояние принято дублетным.

** Для молекулы UF₄ принято синглетное состояние.

Для тяжелых молекул величины $(S_T^0)_{D_{3h}} - (S_T^0)_{C_{4v}}$ и $(\Phi_T^*)_{D_{3h}} - (\Phi_T^*)_{C_{4v}}$ меньше 1 кал/моль·град [7], поэтому при расчетах можно использовать термодинамические свойства и D_{3h} - и C_{4v} -структур UF₅.

Молекулярные константы, по которым рассчитаны термодинамические свойства трех фторидов урана в идеальном газовом состоянии, приведены в работах [4, 6, 7]. Значения приведенного термодинамического потенциала трех фторидов урана представлены в табл. 1. Для расчета констант равновесия K_{p1} и K_{p2} использованы значения Φ_T^* D_{3h} -модели молекулы UF₅, которая является аналогом молекул MoCl₅ и WCl₅, имеющих структуры тригональной бипирамиды [10].

На рис. 1 представлены рассчитанные зависимости парциальных давлений фрагментов молекулы UF₆ от температуры при общем давлении, равном 1 ата. Парциальное давление гексафторида резко уменьшается после 2200° К, давление пентафторида урана имеет максимум при $T = 2,4 \cdot 10^3$ °К, давление тетрафторида

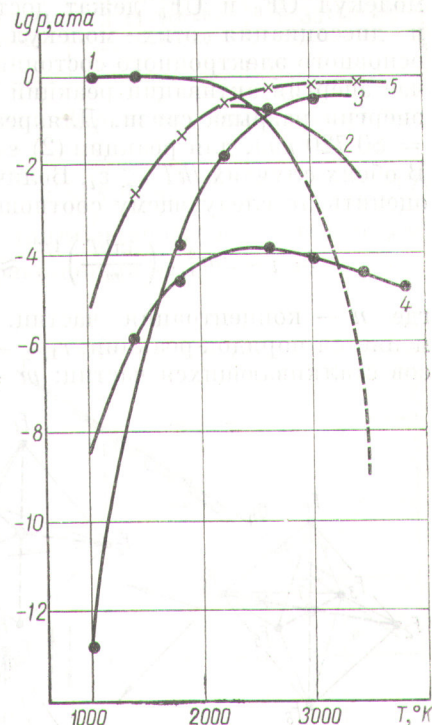


Рис. 1. Парциальные давления фторидов урана в зависимости от температуры:

1 — p_{UF_6} ; 2 — p_{UF_5} ; 3 — p_{UF_4} ; 4 — p_{F_2} ; 5 — p_F .

достигает максимума при $T = 3,2 \cdot 10^3$ °К. Для полного превращения гексафторида урана в тетрафторид и фтор необходимо нагреть гексафторид до 3200—3400° К.

Кинетика разложения фторидов урана

Для сложных многоатомных молекул с высокими энергиями разрыва связи характерен мономолекулярный механизм разложения [11—13].

Константа скорости мономолекулярной реакции может быть оценена выражением [14]

$$k_i = \lambda_{0,i} e^{-\varepsilon_i/kT} \frac{1}{(f-1)!} \left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)^{f-1}, \quad (13)$$

где $\lambda_{0,i}$ — доля активированных молекул, реагирующих в единицу времени; ε_i — энергия активации; f — число осцилляторов; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Реакции (1) и (2) представляют собой элементарные стадии процесса разложения UF_6 . Можно предположить, что электронные уровни молекул UF_6 и UF_5 лежат достаточно высоко и диссоциация этих молекул протекает из основного электронного состояния. В этом случае энергия активации реакции (1) и (2) равна энергии разрыва связи. Для реакции (1) $\varepsilon_1 = 80\,720$ кал, для реакции (2) $\varepsilon_2 = 93\,200$ кал. В обоих случаях $fkT < \varepsilon_i$. Величины λ_{0i} можно оценить по следующему соотношению [14]:

$$\lambda_{0,i} = 2nr_{1,2}^2 \left(\frac{4\pi kT}{m}\right)^{1/2} \approx \lambda_{-1,i}, \quad (14)$$

где n — концентрация частиц, при которой меняется порядок реакции; $r_{1,2}$ — сумма радиусов сталкивающихся частиц; m — масса части-

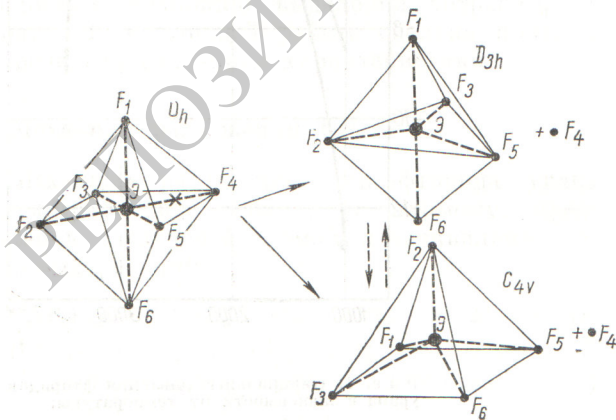


Рис. 2. Структурные изменения в процессе реакции (1).

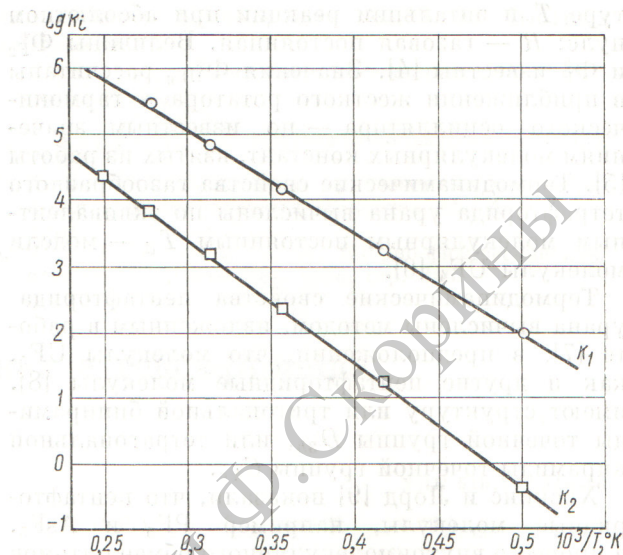


Рис. 3. Зависимость логарифмов констант скорости реакций (1) и (2) от обратных значений температуры.

цы; $\lambda_{-1,i}$ — доля активных частиц, дезактивирующихся в единицу времени.

При низких давлениях мономолекулярные реакции протекают по второму порядку, при высоких давлениях — по первому. Верхний и нижний пределы давлений, в которых меняется порядок реакции, находили по эмпирической зависимости давления перехода от числа возбужденных осцилляторов в молекуле, построенной по литературным данным [14]. По этой зависимости найдено, что в интервале давлений 0,3—150 мм рт. ст. для молекул UF_6 и UF_5 второй порядок меняется на первый. Выше давления 150 мм рт. ст. обе реакции протекают по первому порядку.

Возможные структурные изменения, происходящие при протекании реакции (1), представлены на рис. 2. Крестиком помечена разрываемая связь в октаэдрической молекуле UF_6 . С точки зрения принципа наименьшего движения [15] безразлично, какая связь в молекуле UF_6 разрывается, ибо все они равноценны. По этому же принципу обе конфигурации молекулы UF_5 (D_{3h} и C_{4v}) равновероятны. По аналогии с молекулами $MoCl_5$ и WCl_5 можно ожидать с большей вероятностью D_{3h} -модель молекулы UF_5 [10], но при внутримолекулярном движении возможен переход $D_{3h} \rightleftharpoons C_{4v}$ [9].

Для реакции (1) $r_{1,2} = 2r_{U-F} + 2r_F = 5,274 \text{ \AA}$, $m_{1,2} = 5,84 \cdot 10^{-22}$ г, $n = 5,31 \cdot 10^{18} \frac{273}{T} \text{ см}^{-3}$, $f = 3$. Последнее следует из закономерности,

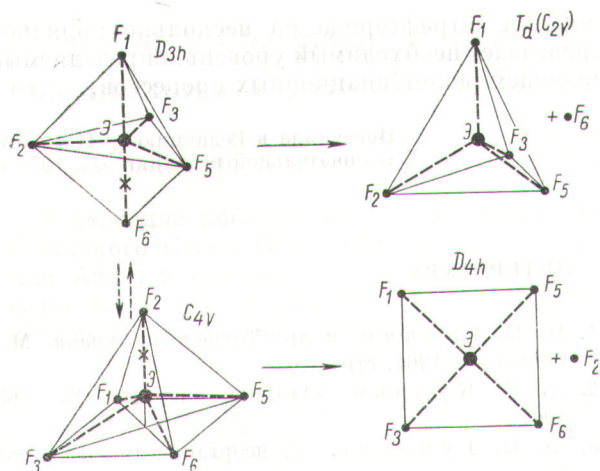


Рис. 4. Структурные изменения в процессе реакции (2).

найденной Лирмекерсом [16], в соответствии с которой число осцилляторов, принимающих участие в реакции, равно утроенному числу тяжелых атомов в молекуле. Кроме того, на связь UF_5-F приходится примерно три осциллятора. Расчет проведен начиная с температур $T \geq 2000^\circ K$. Зависимость константы скорости от температуры в полулогарифмическом виде представлена на рис. 3.

Структурные изменения, происходящие в процессе реакции (2), представлены на рис. 4. В D_{3h} -структуре молекулы UF_5 более вероятен разрыв по связям $U(V)-F_1$ и $U(V)-F_6$; в C_{4v} -структуре более вероятен разрыв по связи $U(V)-F_2$. Эти связи длиннее остальных связей $U(V)-F$. С точки зрения принципа наименьшего движения более вероятны переходы $D_{3h} \rightarrow C_{2v} (T_d)$; $C_{4v} \rightarrow D_{4h}$. По аналогии с пентафторидами можно предположить взаимные превращения $C_{2v} \rightleftharpoons T_d$. Масса молекулы

$$UF_5 m_2 = 5,526 \cdot 10^{-22} \text{ г}, r_{1,2} \approx 5,274 \text{ \AA}, f = 2.$$

Реакции рекомбинации

Температурная зависимость константы скорости реакции $F_2 + Ne \xrightarrow{k_{F_2}} 2F + Ne$ описывается уравнением, полученным экспериментально Дизеном [17]:

$$k_{F_2} = 2,0 \cdot 10^{10} e^{-35\,000/RT} [M]^{-1} \text{ сек}^{-1}, \quad (15)$$

где $[M]$ — концентрация неона, моль/л. С некоторым приближением можно принять $[M] =$

$= \text{const}$. Тогда

$$k_{F_2} [M] \approx k_3 (\text{сек}^{-1}). \quad (16)$$

Энергия активации реакции близка энергии разрыва связи $F-F$, равной $38\,000 \text{ кал}$. Величину k_3 можно также рассчитать по формуле (13) в предположении, что $\epsilon_3 = 38\,000 \text{ кал}$, $f = 2$, давление перехода 1 атм , а механизм реакции мономолекулярный. Результаты расчета по формулам (13) и (15) удовлетворительно согласуются (рис. 5).

Константы скорости рекомбинации атомов фтора k_3^1 вычислены через константу равновесия реакции (3) K_{p_3} , константу k_3 и приведены в табл. 2. Там же приведены константы скорости

Константы скорости рекомбинации фторидов урана и фтора
($\text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$)

Таблица 2

| T, °K | $UF_5 + F \rightarrow UF_6$ | $UF_4 + F \rightarrow UF_5$ | $F + F \rightarrow F_2$ |
|-------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| | k_1^1 | k_2^1 | k_3^1 |
| 2000 | $1,032 \cdot 10^{-18}$ | $4,77 \cdot 10^{-20}$ | $2,25 \cdot 10^{-17}$ |
| 2400 | $5,77 \cdot 10^{-19}$ | $4,06 \cdot 10^{-20}$ | $9,67 \cdot 10^{-18}$ |
| 2800 | $4,77 \cdot 10^{-19}$ | $3,41 \cdot 10^{-20}$ | $6,36 \cdot 10^{-18}$ |
| 3200 | $3,41 \cdot 10^{-19}$ | $2,79 \cdot 10^{-20}$ | — |

сти рекомбинации фторидов урана, вычисленные по формуле

$$k_i^1 = k_i k T K_{p_i}^1, \quad (17)$$

где $K_{p_i}^1$ — константа равновесия соответствующей реакции рекомбинации.

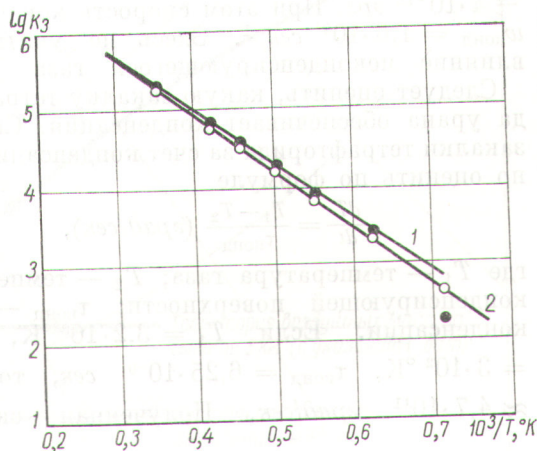


Рис. 5. Зависимость логарифмов констант скорости реакции (3) от величины $10^3/T$:

1 — расчет; 2 — эксперимент.

Кинетика конденсации тетрафторида урана

При резком охлаждении высокотемпературных газовых смесей фторидов урана, парциальные давления которых приведены на рис. 1, происходит конденсация пента- и тетрафторида урана. Если смесь имеет температуру $\sim 3200^\circ \text{K}$ и если охлаждение вести достаточно быстро, то можно сконденсировать четырехфтористый уран. Для этого нужно, чтобы время элементарного акта конденсации было меньше времени процессов рекомбинации.

Скорость конденсации (в обратных секундах на молекулу) можно оценить по уравнению Френкеля [18]:

$$w_{\text{конд}} = e^{-\frac{4\pi\sigma r_*^2}{3kT}} 2\pi r_*^2 \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{\Phi_{\text{п}} - \Phi_{\text{к}}}{3m}} g^*, \quad (18)$$

где σ — поверхностное натяжение на границе газ — конденсированная фаза; r_* — критическое значение радиуса конденсирующейся частицы; p — давление газа; k — константа Больцмана; m — масса частицы; $\Phi_{\text{п}}$ и $\Phi_{\text{к}}$ — термодинамические потенциалы паровой и конденсированной фаз, отнесенные к одной молекуле; g^* — критический размер зародышей конденсирующегося вещества.

Величины поверхностного натяжения тетрафторида урана неизвестны. В зависимости от сложности молекулы, температуры, летучести поверхностное натяжение может меняться в интервале от нескольких эрг/см^2 до $\sim 10^3 \text{ эрг/см}^2$. Пусть $r_* \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, температура конденсирующей поверхности $T = 3 \cdot 10^2 \text{ }^\circ\text{K}$, $p_{\text{UF}_4} = 0,3 \text{ ага}$, $\sigma \approx 4 \cdot 10 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$, $g^* \approx 10$, $m_{\text{UF}_4} = 5,85 \cdot 10^{-22} \text{ г}$, $\Phi_{\text{п}} - \Phi_{\text{к}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$. При этом скорость конденсации $w_{\text{конд}} = 1,6 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$. Здесь не учитывается влияние неконденсирующегося газа (фтора).

Следует оценить, какую закалку тетрафторида урана обеспечивает конденсация. Скорость закалки тетрафторида за счет конденсации можно оценить по формуле

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_1 - T_2}{\tau_{\text{конд}}} \quad (\text{град/сек}), \quad (19)$$

где T_1 — температура газа; T_2 — температура конденсирующей поверхности; $\tau_{\text{конд}}$ — время конденсации. Если $T_1 = 3,2 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_2 = 3 \cdot 10^2 \text{ }^\circ\text{K}$, $\tau_{\text{конд}} = 6,25 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$, то $\frac{dT}{dt} \approx 4,7 \cdot 10^{11} \text{ град/сек}$. Полученная скорость

закалки тетрафторида на несколько порядков превышает необходимый уровень, определяемый временем рекомбинационных процессов.

Поступила в Редакцию 13/II 1970 г.
В окончательной редакции 4/V 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Галкин и др. Технология урана. М., Атомиздат, 1964, стр. 310.
2. Л. П. Кудрин. «Атомная энергия», 22, 265 (1967).
3. Ю. Н. Туманов. Ж. неорганич. хим., 13, 1488 (1968).
4. Термодинамические свойства неорганических веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. В. Weinstock, G. Goodman. Advances Chem. Phys., 9, 169 (1965).
6. Ю. Н. Туманов, Н. П. Галкин. Ж. физ. хим., 43, 836 (1969).
7. Н. П. Галкин, Ю. Н. Туманов, Ю. П. Бутылкин. «Химия высоких энергий», 4, 512 (1970).
8. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966, стр. 162.
9. L. Hoskins, R. Lord. J. Chem. Phys., 46, 2406 (1967).
10. R. Vaden, K. P. Huang. J. Chem. Phys., 43, 3760 (1965).
11. Ф. Б. Вурзель, Л. С. Полак, В. С. Щипачев. «Кинетика и катализ», 7, вып. 6 (1966).
12. В. Н. Кондратьев. В Сб. «Химическая кинетика и катализ». Под ред. В. Н. Кондратьева. М., «Наука», 1966, стр. 165.
13. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 263.
14. М. С. Захарьевский. Кинетика и катализ. Л., Изд-во ЛГУ, 1963, стр. 81.
15. F. Rice, E. Teller. J. Chem. Phys., 6, 489 (1938).
16. J. Leermakers. J. Amer. Chem. Soc., 55, 3098 (1933).
17. R. Diesen. J. Phys. Chem., 72, 108 (1968).
18. Я. И. Френкель. Собрание избранных трудов. Т. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 358.