

Летучесть тетрафторида плутония

Э. Г. ЧУДИНОВ, Д. Я. ЧОПОРОВ

УДК 536.422.1

Давление пара тетрафторида плутония измерено эффузионным методом при температурах выше 700° С [1, 2]. В то же время в литературе имеются сведения о нестабильности тетрафторида плутония при нагревании в вакууме [3, 4]. Поэтому цель настоящей работы — измерение давления насыщенного пара тетрафторида плутония при минимально возможных температурах.

Экспериментальная часть. Измерение проводили дифференциальным вариантом эффузионного метода. Аппаратура и методика измерения описаны ранее [5]. В настоящей работе использовали никелевые диафрагмы и камеры. Внутренний объем ячейки Кнудсена 0,1 см³.

Выполнены четыре серии измерений. Площадь эффузионного отверстия диафрагмы в первой серии 6,9·10⁻⁵ см², во второй и третьей — 4,5·10⁻⁴ см² и в четвертой — 3,7·10⁻⁴ см².

Количество плутония, сконденсированного на мишенях, определяли по α-активности.

В первой и второй сериях измерений использовали тетрафторид, синтезированный нагреванием двуокиси плутония (полученной термическим разложением оксала) в токе газообразного фтористого водорода и кислорода при 550—600° С в течение 5 ч. В первом случае фторированию подвергали 164 мг PuO₂, помещенной во флюоритовый тигель, во втором — 180 мг PuO₂ фторировали в никелевом стаканчике. Исходным мате-

риалом для синтеза тетрафторида плутония, использованного в третьей серии измерений, служили фториды плутония, оставшиеся в эффузионной камере после завершения второго эксперимента. В этом случае фторирование проводили непосредственно в эффузионном стаканчике для измерений. Цвет вещества после фторирования — кремовый.

Результаты и обсуждение. Значения давления пара приведены в таблице и на рисунке. Как можно видеть, две нижние точки второй серии измерений, в которой использовался тетрафторид, приготовленный из окиси плутония, несколько завышены. В той же второй серии измерений при температурах выше 810° С наблюдалось заметное уменьшение давления пара (две верхние точки занижены), что могло быть связано с разложением тетрафторида плутония. Действительно, при вскрытии эффузионной камеры после опыта в стаканчике были обнаружены прекрасно образованные пурпурные кристаллы, сходные по описанию с трифторидом плутония [6]. В третьей серии тетрафторид плутония, полученный повторным фторированием, т. е. не содержащий остатков двуокиси, не разлагался вплоть до 852° С.

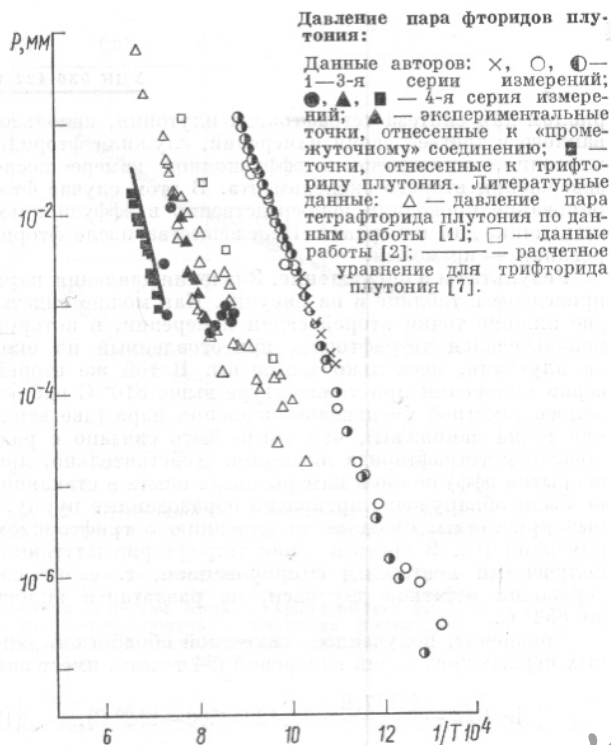
Уравнение, полученное совместной обработкой данных первых трех серий измерений (54 точки), имеет вид

$$\lg P = -\frac{14577,6}{T} + 12,4203 \quad (506 - 852^\circ \text{C}). \quad (1)$$

Давление пара фторидов плутония

Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.
636*	2,200·10 ⁻⁴	774,5	1,486·10 ⁻²	733	4,544·10 ⁻³	988	1,972·10 ⁻³
647,3	2,916·10 ⁻⁴	775	1,573·10 ⁻²	741	5,664·10 ⁻³	1003	2,235·10 ⁻³
662	4,991·10 ⁻⁴	784	1,811·10 ⁻²	748	7,166·10 ⁻³	1020	5,256·10 ⁻³
670,7	6,686·10 ⁻⁴	800	3,119·10 ⁻²	756	8,150·10 ⁻³	1034	9,496·10 ⁻³
686,3	9,667·10 ⁻⁴	805	3,506·10 ⁻²	764	1,145·10 ⁻²	1051,5	1,654·10 ⁻²
700	1,587·10 ⁻³	810	3,835·10 ⁻²	776,5	1,693·10 ⁻²	1070	1,268·10 ⁻²
706,4	1,962·10 ⁻³	845	2,999·10 ⁻²	786	2,214·10 ⁻²	1091	8,443·10 ⁻⁴
718,4	2,897·10 ⁻³	825	3,686·10 ⁻²	795	2,821·10 ⁻²	1101	2,966·10 ⁻³
479**	2,989·10 ⁻⁷	500***	1,442·10 ⁻⁷	803	3,581·10 ⁻²	1129	9,409·10 ⁻⁴
506	8,896·10 ⁻⁷	534,5	9,872·10 ⁻⁷	813	4,719·10 ⁻²	1142,5	1,365·10 ⁻³
525,6	1,259·10 ⁻⁶	549	1,614·10 ⁻⁶	823	6,232·10 ⁻²	1154,2	2,007·10 ⁻³
566	6,869·10 ⁻⁶	569	4,596·10 ⁻⁶	833	7,677·10 ⁻²	1161,5	2,343·10 ⁻³
589,5	1,337·10 ⁻⁵	591,5	1,332·10 ⁻⁵	843	1,025·10 ⁻¹	1175,5	3,997·10 ⁻³
600	1,877·10 ⁻⁵	615,5	4,089·10 ⁻⁵	852	1,258·10 ⁻¹	1187,5	4,209·10 ⁻³
633	7,633·10 ⁻⁵	633,5	1,119·10 ⁻⁴	851****	8,246·10 ⁻⁴	1201	5,008·10 ⁻³
651	2,084·10 ⁻⁴	653	2,567·10 ⁻⁴	867,3	7,695·10 ⁻⁴	1210	6,507·10 ⁻³
674	6,371·10 ⁻⁴	662,5	3,857·10 ⁻⁴	887,5	1,025·10 ⁻³	1220	8,779·10 ⁻³
702	1,805·10 ⁻³	683,5	9,014·10 ⁻⁴	897	8,200·10 ⁻⁴	1230	9,997·10 ⁻³
716	2,720·10 ⁻³	696,5	1,374·10 ⁻³	917,5	6,301·10 ⁻⁴	1240	1,357·10 ⁻²
731,5	2,893·10 ⁻³	706,5	2,025·10 ⁻³	932,5	5,236·10 ⁻⁴	1250	1,717·10 ⁻²
749,5	7,180·10 ⁻³	713	2,407·10 ⁻³	952	7,590·10 ⁻⁴		
761	9,721·10 ⁻³	727,4	3,955·10 ⁻³	974	1,279·10 ⁻³		

* Первая серия измерений.
 ** Вторая серия измерений.
 *** Третья серия измерений.
 **** Четвертая серия измерений.



Общая дисперсия измерения и дисперсии коэффициентов равны соответственно

$$S^2 \{\lg P\} = 5,02 \cdot 10^{-5}; S^2 \{A\} = 97,05; S^2 \{B\} = 1,04 \cdot 10^{-4}.$$

Представляло интерес измерить летучесть фторидов плутония в области разложения тетрафторида. С этой целью в четвертой серии был использован продукт, оставшийся в эффузионной камере после завершения третьей серии. Перед измерением давления продукт был выдержан в вакууме в течение 4 ч при температуре 851° С, которая далее повышалась со средней скоростью 0,5 град/мин. Из рисунка видно, что экспериментальные точки, определенные при высоких температурах, сильно разбросаны и лежат значительно ниже данных тетрафторида. В измеренном интервале температур (851—1250° С) можно выделить две области, где экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую. При температурах выше 1129° С прямая, описывающая 12 экспериментальных точек, задается уравнением, которое почти идентично уравнению [7] для давления пара трифторида плутония:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{21323}{T} + 12,22 \quad (1129 - 1250^\circ \text{C}); \quad (2)$$

$$S^2 \{\lg P\} = 1,8 \cdot 10^{-3}.$$

Отсюда следует, что при нагревании в вакууме выше 1100° С тетрафторид плутония полностью разложился до трифторида, что согласуется с данными [3, 4, 7].

В процессе разложения тетрафторида летучесть галогенидов (измеренная по количеству испарившегося плутония) изменяется сложным образом: вначале она падает с повышением температуры, затем возрастает, после чего снова падает. На участке возрастания 952—

1051,5° С семь экспериментальных точек описываются уравнением

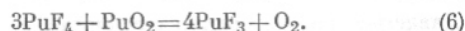
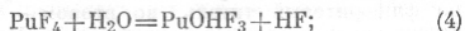
$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{22182}{T} + 14,90; \quad (3)$$

$$S^2 \{\lg P\} = 4,24 \cdot 10^{-3}.$$

Эта прямая практически параллельна прямой, характеризующей летучесть трифторида, но лежит более чем на 1,5 порядка выше.

На рисунке результаты сравниваются с экспериментальными точками, полученными в работах [1, 2]. Литературные данные лежат в 50—200 раз ниже наших и попадают в область, промежуточную между тетра- и трифторидом плутония. Таким образом, можно полагать, что авторы указанных работ измеряли давление пара не над тетрафторидом плутония, а над продуктами его разложения. Следует отметить, что результаты работы [2], вероятно, искажены допущенной методической ошибкой — большим отверстием диафрагмы.

Понижение давления пара тетрафторида плутония в промежуточной области может объясняться образованием оксифторида. Эту возможность исключить нельзя, поскольку при подготовке четвертой серии камера перезаряжалась на воздухе и обезгаженный в вакууме продукт имел контакт с атмосферой. При нагревании тетрафторида в вакууме в присутствии адсорбированных следов влаги возможны следующие реакции:



Таким образом, вода катализирует реакцию разложения тетрафторида до трифторида. Для разложения 209 мг PuF_4 вполне достаточно 6 мг воды, однако в объеме воздуха, равном объему ячейки Клузсена (0,1 см³), содержится всего 0,5 мг воды. Следовательно, объяснить понижение давления пара тетрафторида плутония только за счет реакций (4) — (6), т. е. считать экспериментальные точки, описываемые уравнением (3), мерой давления разложения PuOHF_3 , не удастся. Можно предположить, что наблюдаемое понижение давления связано с образованием твердых растворов $\text{PuF}_4 - \text{PuF}_3$ или с образованием смешанного соединения. В пользу последнего предположения говорит тот факт, что в широкой области температур данные всех трех работ удовлетворительно согласуются и в принципе их можно описать одним уравнением. Такое положение менее вероятно для случая твердых растворов.

Поскольку в наших условиях тетрафторид был устойчив до 850° С, появление промежуточного соединения около 700° С при работе в танталовой эффузионной камере [1] может быть связано либо, как это отмечено в работе [7], со взаимодействием тетрафторида

плутония с металлическим танталом ($\text{PuF}_4 + \frac{1}{5} \text{Ta} = \text{PuF}_3 + \frac{1}{5} \text{TaF}_5$), либо с двуокисью плутония (устойчивость PuF_4 зависит от способа получения).

В этой связи интересно отметить, что наибольший разброс точек в работе [1] наблюдается при температурах ниже 950° С. Выше этой температуры их данные

точно совпадают с нашими результатами, описываемыми уравнением (3). Вероятно, выше 950°С мы имеем дело с чистым промежуточным соединением, в то время как ниже — со смесью этого соединения и тетрафторида [экспериментальные точки работы [1] при низких температурах лежат выше прямой, описываемой уравнением (3)].

Поступило в Редакцию 26/VI 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Mandleberg, D. Davies. J. Chem. Soc., 83, No. 5, 2031 (1961).

2. R. Berger, G. Gaumann. Helv. chim. acta, 44, 1084 (1961).
 3. S. Fried, N. Davidson. The Transuranium Elements. N.N.E.S. Div. IV. Vol. 4B. N.Y., McGraw-Hill Co., 1949, p. 784.
 4. J. Dawson et al. J. Chem. Soc., 76, No. 1, 558 (1954).
 5. Д. Я. Чопоров, Э. Г. Чудинов. «Радиохимия», 10, № 2, 221 (1968).
 6. Актиниды. Под ред. Г. Сиборга, Дж. Каца. М., Изд-во иностр. лит., 1955, стр. 311.
 7. M. Rand et al. Editor O. Kubaschewski. Atomic Energy Review. Vol. 4. Special Issue No. 1. Vienna, IAEA, 1966.

Перегревы, необходимые для вскипания щелочных металлов

В. И. СУББОТИН, Д. Н. СОРОКИН, А. П. КУДРЯВЦЕВ

УДК 621.039.517.5

Вопрос о величине перегревов Δt_n , необходимых для вскипания жидкости, представляет не только теоретический, но и практический интерес. Например, в быстрых реакторах с натриевым теплоносителем может произойти вскипание натрия в активной зоне. Процесс испарения, а следовательно, и изменение реактивности реактора во времени будут зависеть от величины перегрева натрия по отношению к температуре насыщения.

Эксперименты показали, что перегревы таких металлов, как натрий и калий, на поверхностях из конструкционных материалов, применяемых для работы в средах щелочных металлов, могут достигать нескольких сот градусов при давлениях насыщения до нескольких атмосфер. Аналитическое изучение перегревов жидкости в настоящее время затруднено. Основные сведения о величинах Δt_n пока могут быть получены лишь опытным путем. В таблице приведены экспериментальные данные различных авторов по перегревам щелочных металлов. Видно, что эти сведения значительно расходятся между собой. Рассмотрим влияние

некоторых факторов на величину перегревов щелочных металлов.

С ростом температуры (давления) насыщения для щелочных металлов, так же как и для других жидкостей, наблюдается тенденция к снижению величины Δt_n [1, 2]. На рис. 1, 2 представлены некоторые опытные данные по перегревам натрия и калия. Точки имеют большой разброс. Это, вероятно, связано в основном с различием в состоянии поверхности.

На величину Δt_n влияет не только уровень температуры насыщения, но и распределение температуры и давления в жидкости у твердой поверхности. В работе [13] экспериментально показано, что наименьший перегрев жидкости соответствует изотермическим условиям, поэтому величина Δt_n при вынужденном движении должна быть больше, чем, например, при свободной конвекции, и увеличиваться по мере роста скорости теплоносителя. Однако на практике перегревы жидкости при вынужденном движении часто бывают ниже, чем в условиях свободной конвекции. Это, вероятно,

Экспериментальные данные по перегревам щелочных металлов

Авторы, литература	Металл	Перегрев, °С	Диапазон температур насыщения, °С	Условия проведения экспериментов
Эдвард, Гоффман [1]	Натрий, калий	30—240	650—920	Естественная циркуляция
Грасс и др. [2]	Натрий, калий	50—390	560—950	Неподвижный металл
Марто, Росену [3]	Натрий	240	900	Свободная конвекция
Чен [4]	Калий	20—820	550—800	Вынужденное движение
Конидек и др. [5]	Натрий	74	670	Неподвижный металл
Краковяк [6]	Калий	10—65	700—870	Свободная конвекция
Боришанский и др. [7]	Натрий	20—200	700—920	Неподвижный металл
Беренсон, Киллакей [8]	Рубидий	75	680	Свободная конвекция
Фауске [9]	Калий	30—50	680—920	Вынужденное движение
Пинчера и др. [10]	Калий	110—280	760	То же
Хольц, Зингер [11]	Натрий	16—66	600—820	Неподвижный металл
Данные авторов	Натрий	10—90	680—880	» »
	Натрий	50—110	560—880	» »
	Натрий, калий, цезий	40—200	600—930	Свободная конвекция
		60—150	450—800	
		70—120	480—660	