

Академик Викт. И. СПИЦЫН, Э. Г. ЛАВУТ

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ГАЗООБРАЗНОГО КИСЛОРОДА
С НЕКОТОРЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ УРАНА**

В данной работе метод изотопного обмена с газообразным кислородом был применен для изучения относительной прочности связи кислородных атомов в различных соединениях урана. Применявшийся газообразный кислород, обогащенный изотопом ^{18}O ($\sim 6,5\%$), получался путем электролиза раствора серной кислоты в тяжелой по кислороду воде. Очистка его от следов водорода производилась на платиновом катализаторе, вода вымораживалась в двух ловушках смесью сухого льда с ацетоном.

Изотопный обмен изучался со следующими соединениями: трехокисью урана $\gamma\text{-UO}_3$, аморфной трехокисью урана UO_3 (А), дефектной по кислороду трехокисью урана $\alpha\text{-UO}_{2,94}$, закись-окисью урана U_3O_8 , диуранатом натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и α - и β -модификациями нормального ураната натрия Na_2UO_4 . Все соединения были получены при температурах более высоких, чем те, при которых исследовался изотопный обмен. Методом БЭТ по адсорбции криптона были измерены удельные поверхности изучавшихся соединений. Разброс полученных значений от образца к образцу не превышал 20%.

В табл. 1 приведены средние значения удельной поверхности и средние радиусы частиц, вычисленные в предположении, что последние имеют сферическую форму и одинаковые размеры. В процессе обмена практически не наблюдалось изменения удельной поверхности препаратов.

Обмен проводился в кварцевой установке (рис. 1) статического типа с принудительной циркуляцией кислорода через слой образца. Объем установки составлял около 230 мл, насос работал с производительностью 1,5 л/мин.

Изотопный состав кислорода измерялся на масс-спектрометре МС-3. Незначительный объем газа, количеством которого можно было пренебречь, непрерывно напускался в масс-спектрометр из обменной установки с помощью специального вентиля-натекателя. Температура образца измерялась стандартной Pt — PtRh (10%) термпарой; тиратронный регулятор обеспечивал постоянство температуры в приборе с точностью $\pm 0,1^\circ$. Все опыты, кроме двух для $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ и одного для UO_3 (А), проводились при отношении числа грамм-атомов кислорода в твердой (n_T) и газообразной (n_G) фазах

$$s = \frac{n_T}{n_G} = \frac{0,02298}{0,00620 \pm 0,00005} = 3,707 \pm 0,030.$$

Исходное давление кислорода составляло 250 мм рт. ст.

В случае U_3O_8 и $\alpha\text{-UO}_{2,94}$ обмен строго следовал экспоненциальному закону. Лишь для последнего соединения при степени обмена (F), большей 90%, наблюдалось очень небольшое отклонение зависимости $\lg(1 - F)$ — время

Таблица 1

Соединение	Удельная поверхность, м ² /г	Средний радиус частиц, см
U_3O_8	6,6	
$\alpha\text{-UO}_{2,94}$	9,7	
$\gamma\text{-UO}_3$	0,60	$6,1 \cdot 10^{-5}$
UO_3 (А)	22,5	$2,0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (1000°)	0,26	
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	1,14	$4,3 \cdot 10^{-5}$
$\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$	0,44	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$	0,92	$5,5 \cdot 10^{-5}$

(t) от линейной. Для $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ отклонение от линейности начиналось раньше, причем при тем меньших степенях обмена, чем ниже была температура. Этот факт можно объяснить влиянием скорости диффузии кислорода в глубь частиц твердой фазы. Диуранат, прокаленный на воздухе в течение нескольких дней при температуре 1000° показал линейную зависимость

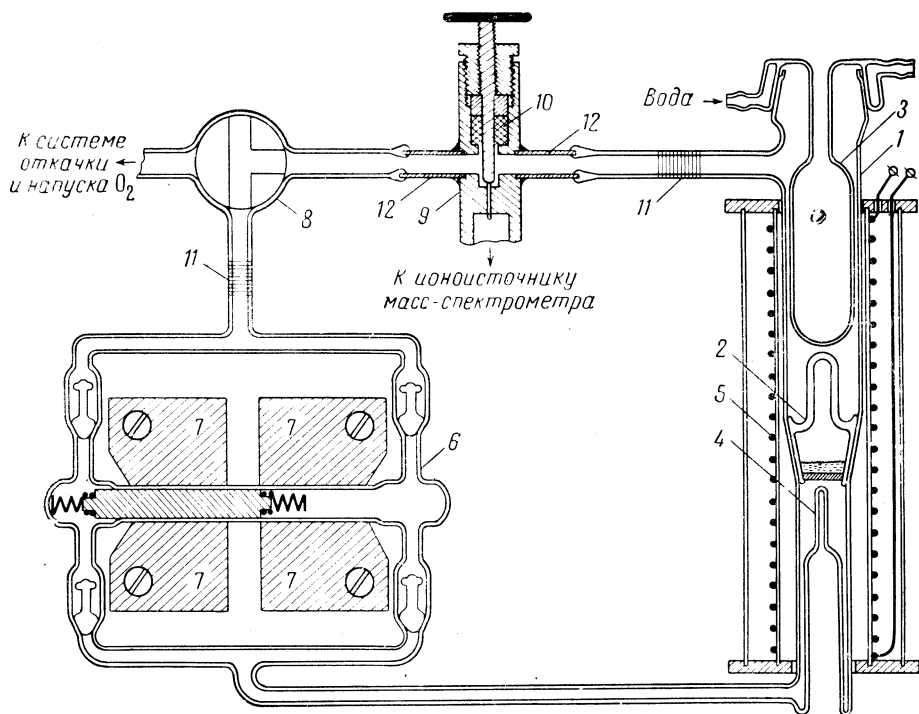


Рис. 1. Схема установки для изучения изотопного обмена. 1 — реактор; 2 — тигель с исследуемым веществом; 3 — тепловой отражатель; 4 — карман для термопары; 5 — печь; 6 — циркуляционный насос; 7 — полюсные башмаки электромагнитов; 8 — трехходовой кран; 9 — вентиль-напекатель; 10 — тефлоновое уплотнение; 11 — переход, кварц-молибденовое стекло; 12 — ковар

$\lg(1 - F)$ от t . Очевидно, это можно отнести за счет большего упорядочения поверхности вещества, благодаря чему скорость собственно обмена на поверхности уменьшилась в большей степени, чем скорость диффузии. Однако из-за довольно большого разброса в скоростях обмена, наблюдаемых для отдельных образцов (особенно в случае прокаленного диураната, для которого периоды полуобмена у разных образцов отличались в 2—4 раза), этот вывод не может быть строго обоснован. С другой стороны, учитывая приводимые ниже значения энергий активации процессов обмена и диффузии, а также зависимость $1 - F$ от коэффициента диффузии (D) следует признать, что более линейный характер кривых обмена при высоких температурах говорит в пользу этого вывода.

Для U_3O_8 , $\alpha\text{-UO}_2$,₉₄ и прокаленного при 1000° $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ измерения при разных температурах велись на одном образце, что исключало разброс, вызываемый индивидуальностью свойств поверхности образца.

У других изученных соединений зависимость $\lg(1 - F)$ от t была резко нелинейной из-за медленности процесса диффузии. Для $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$ по наклону начальной части кривых обмена удалось определить периоды полуобмена. В случае $\gamma\text{-UO}_3$, UO_3 (A) и $\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$ контролирующей стадией процесса обмена почти сразу являлась диффузия.

Для препаратов, показавших зависимость процесса обмена от диффузии, были определены коэффициенты самодиффузии кислорода. Для этого использовалось решение общего уравнения диффузии Фика, полученное

Вагнером (см. (1)):

$$1 - F = 6(s + 1) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{-x_k^2 \tau}}{x_k^2 + 9s(s + 1)}$$

Здесь $\tau = tD/R^2$, где R — радиус частиц твердой фазы, а x_k — корни трансцендентного уравнения:

$$\operatorname{ctg} x_k = \frac{1}{x_k} + \frac{x_k}{3s}$$

С помощью электронной вычислительной машины М-20 было рассчитано τ для значений F от 0 до 1 с малым шагом. Вычисления были выполнены для $s = 1,930; 3,707$ и $18,46$.

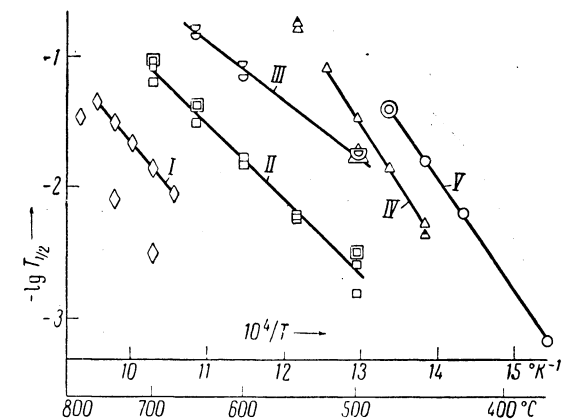


Рис. 2. Зависимость $\lg T_{1/2}$ от обратной температуры. I — $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (1000°); II — Na_2UO_7 ; III — $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$; IV — U_3O_8 ; V — $\alpha\text{-UO}_{2,94}$; двойным контуром отмечены совпадающие точки; для $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (1000°), U_3O_8 и $\alpha\text{-UO}_{2,94}$ контуром с зачерненным верхом показаны точки, полученные в опытах на отдельных образцах

ратурой (T , $^\circ\text{K}$): $-\lg T_{1/2}$ (или $\lg D$) = $a - b/T$. Для большей наглядности разброса, наблюдавшегося при измерениях на отдельных образцах, зависимости $-\lg T_{1/2}$ и $\lg D/R^2$ от обратной температуры показаны графически на рис. 2 и 3.

Энергии активации собственно изотопного обмена и диффузии с указанием температурного интервала, в котором они определены, приведены в табл. 3 (доверительные пределы указаны для 95% вероятности).

При сопоставлении энергий активации обмена и диффузии (для $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$ и с известным приближением для $\gamma\text{-UO}_3$ и $\alpha\text{-UO}_{2,94}$) можно заметить, что первые примерно вдвое меньше последних. Очевидно, это следует отнести за счет некомпенсированности связей атомов кислорода, находящихся на поверхности кристалла, благодаря чему их отрыв из решетки требует меньшей энергии активации.

Несмотря на присутствие в изученных соединениях атомов кислорода, занимающих различные положения в кристаллической решетке (2^{-6}), изотопный обмен идет так, как если бы все атомы кислорода

для $s = 1,930; 3,707$ и $18,46$. Величина D/R^2 находилась по наклону линейной части кривых $\tau - t$, в пределах которой протекала большая часть обмена. В случае $\gamma\text{-UO}_3$, для которой наблюдаемые степени обмена были весьма малы, при нахождении D/R^2 использовались наклоны кривых $\tau - t$, соответствующие одинаковым степеням обмена, что позволяло уменьшить влияние неоднородности размеров частиц, особенно проявляемое в самом начале обмена.

В табл. 2 даны найденные методом наименьших квадратов коэффициенты уравнения, связывающего период полубомена (в минутах) или коэффициент самодиффузии (в $\text{см}^2/\text{сек}$) с абсолютной темпе-

Таблица 2

Соединение	Обмен		Диффузия	
	a	$b \cdot 10^{-3}$	a	$b \cdot 10^{-3}$
U_3O_8	10,28	9,08	+1,1 при 375°	15,8 $D \approx 10^{-21}$
$\alpha\text{-UO}_{2,94}$	9,98	8,51		
$\gamma\text{-UO}_3$				
UO_3 (A)				
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (1000°)	5,32	6,98		
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	4,73	5,67	-1,5	11,14
$\beta\text{-Na}_2\text{UO}_4$	3,93	4,39	-3,7	8,06
$\alpha\text{-Na}_2\text{UO}_4$			-6,6	7,06

Таблица 3

Соединение	Энергия активации обмена, ккал/моль	Энергия активации самодиффузии, ккал/моль
U_3O_8	$41,6 \pm 0,7$ (450—525°)	72 ± 16 (600—650°)
$\alpha-UO_{2,94}$	$39,0 \pm 2,1$ (375—475°)	
$\gamma-UO_3$		
$Na_2U_2O_7$ (1000°)	$32,0 \pm 2,3$ (675—775°)	
$Na_2U_2O_7$	$26,0 \pm 2,1$ (500—700°)	$51,0 \pm 4,0$ (500—700°)
$\beta-Na_2UO_4$	$20,1 \pm 2,7$ (500—650°)	$36,9 \pm 1,4$ (400—650°)
$\alpha-Na_2UO_4$		$32,4 \pm 3,5$ (500—700°)

были равноценны. Для U_3O_8 , $\alpha-UO_{2,94}$ и $Na_2U_2O_7$ это следует непосредственно из линейной зависимости $\lg(1-F)$ от t и возможности доведения обмена практически до конца. Для остальных изученных соединений имеются косвенные подтверждения этого, например, совпадение кривых $\tau-t$, полученных для разных значений s . По-видимому, энергетически атомы кислорода в изученных соединениях не различаются или отличаются очень мало, что и приводит к их одинаковому поведению в процессе обмена. Возможно, это следует объяснить тем, что атомы кислорода, находящиеся ближе к урану (обычно называемые уранильными), связаны с меньшим числом атомов урана (и щелочного элемента в уранатах), чем более удаленные, и в среднем энергии связи в решетке у них равны. Учитывая сказанное выше, трудно согласиться с тем, что уранильные и неуранильные атомы кислорода имеют резко различный характер связи в кристаллической решетке.

Интересно, что между величинами энергии активации и отношением $U:O$ в изученных соединениях наблюдается определенная симбатность, что связано, по-видимому, с изменением величины энергии связи, приходящейся в среднем на один атом кислорода. На примере U_3O_8 и $\alpha-UO_{2,94}$ это можно показать, сравнив отношение их энергий активации изотопного обмена с отношением теплот образования ($^{7-10}$), рассчитанных на один атом кислорода. Они соответственно равны $41,6:39,0 = 1,067$ и $106,7:99,8 = 1,069$. Для уранатов такое сопоставление сделать не удастся, так как не известно, в какой степени ионы натрия влияют на прочность связи атомов кислорода в этих соединениях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 VII 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Z i m e n s, Ark. Kemi Min. Geol., 20A, 18 (1945).
- ² W. H. Z a c h a r i a s e n, Acta crystallogr., 1, 265 (1948).
- ³ A. F. A n d e r s e n, Acta crystallogr., 11, 612 (1958).
- ⁴ Л. М. Ковба, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов, Викт. И. Спицын, ДАН, 120, № 5, 1042 (1958); ЖФХ, 35, № 3, 563 (1961).
- ⁵ Л. М. Ковба, Г. П. Полунина, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов, Викт. И. Спицын, ЖФХ, 35, № 4, 719 (1961).
- ⁶ W. H. Z a c h a r i a s e n, Acta crystallogr., 7, 795 (1954).
- ⁷ E. J. H u b e r, C. E. H o l l y, E. H. M e i e r k o r d, J. Am. Chem. Soc., 74, 3406 (1952).
- ⁸ М. М. Попов, М. И. Иванов, Атомная энергия, 2, 360 (1957).
- ⁹ H. R. H o e k s t r a, S. S i e g e l, J. Inorg. and Nucl. Chem., 18, 154 (1961).
- ¹⁰ Л. М. Видавский, Н. И. Бяхова, Е. А. Ипполитова, ЖНХ (в печати).

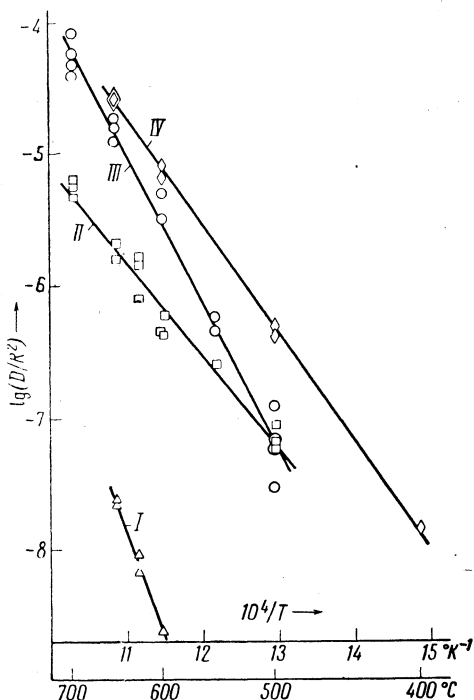


Рис. 3. Зависимость $\lg D/R^2$ от обратной температуры I — $\gamma-UO_3$; II — $\alpha-Na_2UO_4$; III — $Na_2U_2O_7$; IV — $\beta-Na_2UO_4$