

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

4386/83

22/8-83

6-83-371

Б.Л.Жуйков, Т.Реетц, И.Звара

ВОЗГОНКА И ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ  
НИЗШИХ ОКСИДОВ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ

Направлено в журнал "Радиохимия",  
Оргкомитет II Всесоюзной конференции  
по химии трансактиноидных элементов,  
Дмитровград, 21-23 июня 1983 года.

1983

## ВВЕДЕНИЕ

С целью разработки экспрессной газохимической методики исследования свойств самых тяжелых актинидов /Mд, элементов 102 и 103/ мы изучали возможность возгонки микроколичеств ряда актинидов и лантанидов с поверхности различных металлов в токе гелия и водорода, а также термохроматографию этих элементов в колонках из металлического титана.

Известно, что некоторые из актинидов /например, Am, Cf / и лантанидов (Sm, Eu, Tm, Yb) в металлическом состоянии имеют сравнительно низкие значения энтальпии сублимации и могут возгоняться при температурах около 1000°C, что связано с большой устойчивостью двухвалентного ( $f^{n}s^2$ ) состояния атомов этих элементов в газообразном состоянии. Оксиды всех актинидов и лантанидов обладают значительно меньшей летучестью и возгоняются лишь при температурах около 2000°C<sup>1/2</sup>. Однако, как показано ниже, с поверхности титана и циркония они могут возгоняться при сравнительно низких температурах.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Индикаторные количества <sup>241</sup>Am, <sup>244</sup>Cm, <sup>240</sup>Pu, <sup>237</sup>Np, <sup>139</sup>Ce, <sup>189</sup>Yb, <sup>173</sup>Lu и природный U наносили на поверхность металлов /Ti, Zr, Ta, W, Ni, Pt и нержавеющей сталь/ выпариванием капель слабых азотнокислых растворов. Измеряли спектры  $\alpha$ - и  $\gamma$ -излучения образцов с использованием соответственно <sup>31</sup>Si-Au и Ge-Li детекторов.

Образцы нагревали с помощью нихромовых печей сопротивления /до 1200°C / в кварцевых трубках в токе He или смеси He+H<sub>2</sub> /1:1/. Газ очищали, последовательно пропуская через палладированный силикагель, жидкоазотную ловушку и циркониевый геттер /700°C /. Использовали фторопластовые подводные шланги. Содержание свободного O<sub>2</sub> в газе, измеренное на входе в трубку с помощью твердотельной электрохимической ячейки на основе ZrO<sub>2</sub>, составило 10<sup>-18</sup> часть. Для связывания кислорода, диффундирующего через кварцевое стекло при высокой температуре, и для предотвращения взаимодействия некоторых металлов с кварцем трубки были выложены изнутри танталовой фольгой.

Зависимость возгонки актинидов с поверхности Ti и Zr от температуры изучали с помощью установки, изображенной на рис.1. Элементы, возгоняющиеся из титанового или циркониевого тиглей

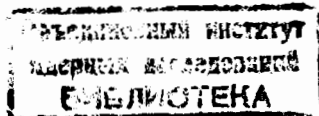


Рис.1. Установка для изучения возгонки актинидов с поверхности Ti и Zr: 1 - кварцевая трубка, выложенная изнутри танталовой фольгой; 2 - тигель из Ti или Zr; 3 - сборник возогнаннанных актинидов из Ta, W, стали или кварца; 4 - термопара; 5 - печи сопротивления; 6 - циркониевая стружка - геттер.

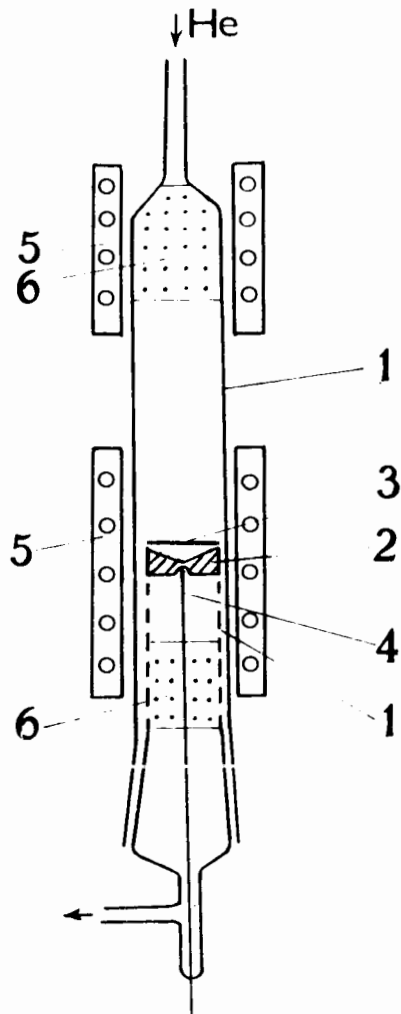
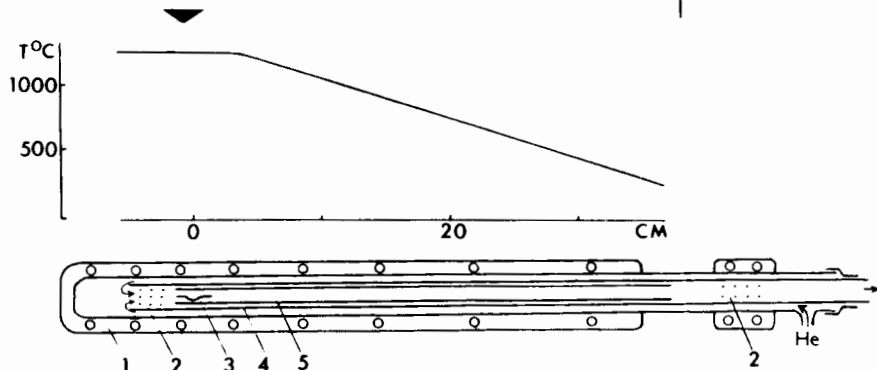


Рис.2. Установка для термохроматографии актинидов и лантанидов: 1 - кварцевая трубка с витками нихромовой проволоки, выложенная изнутри танталовой фольгой; 2 - циркониевая стружка - геттер; 3 - исходный образец в титановой лодочке; 4 - цельная титановая трубка; 5 - титановая жесть, свернутая в трубку.



/Ø8 мм/, необратимо сорбировались на фольге-сборнике из Ta, W, нержавеющей стали или на пластинке из кварцевого стекла, которыми был накрыт тигель. В последних двух случаях между сборником и тиглем помещали кольцевую прокладку из танталовой фольги для предотвращения взаимодействия сборника с тиглем/.

Опыты по термохроматографии актинидов и лантанидов в титановых колонках проводились нами в установке, изображенной на рис.2. Мы не имели возможности контролировать содержание кислорода в системе газ-материал колонки. Оно, несомненно, зависело от чистоты газа, от обработки поверхности колонки и от состава исходного образца. Эти факторы в различных экспериментах нами менялись. Жесть из технического титана толщиной 1 мм очищали механически, сворачивали в трубку и вставляли в цельную титановую трубку. Такую колонку, как правило, нагревали предварительно в токе гелия или водорода при 1100-1200°C в изотермической печи и затем вместе с лодочкой, содержащей актиниды или лантаниды, помещали в градиентную печь /рис.2/.

Нагревание в градиентной печи проводилось в течение 30 мин в токе гелия. После окончания нагревания жость извлекали, разворачивали и измеряли спектры α- и γ-излучения по участкам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные по возгонке актинидов с поверхности различных металлов при 1200°C представлены в табл.1. α-активность препаратов <sup>241</sup>Am, нанесенных на Ta, W, Ni и сталь, после нагревания практически не изменилась. На Pt она значительно уменьшилась, хотя интенсивность рентгеновского излучения образца сохранилась и на трубке возогнаннанные актиниды не были обнаружены.

В то же время с металлических Ti и Zr все исследованные нами актиниды и лантаниды легко возгонялись при 1200°C /табл.1/. Степень возгонки зависела от способа обработки поверхности металла и степени очистки газа от кислорода. Наиболее полно /до 98% <sup>241</sup>Am/ возгонка происходила в том случае, когда поверхность Ti или Zr зачищали механически непосредственно перед нанесением раствора и при наиболее тщательной очистке газа. Макроколичества урана /0,1 мг/ также возгонялись /1250 °C /, но в меньшей степени: половина урана диффундировала внутрь стенок титанового тигля.

Зависимость степени возгонки Am с Ti и Zr, а также Cm с Ti от температуры в "чистых" условиях представлена на рис.3. Предположим, что процесс возгонки описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$\frac{dN}{dt} = -Nk_0 e^{-E_a/RT}$$

Возгонка актинидов с поверхности металлов при 1200°C за 30 мин

Металл	Актинид	Степень возгонки, %	Атмосфера
Ta	Am	< 0,1	H <sub>2</sub> + He
W	Am	< 0,1	H <sub>2</sub> + He
Pt*	Am	< 0,1	H <sub>2</sub>
Ni	Am	< 0,1	H <sub>2</sub> + He
сталь	Am	< 0,1	H <sub>2</sub> + He
Zr	Am	> 95	He
Ti	Am	> 95	He
Ti**	U	50	He
Ti	Np	> 90	He
Ti	Pu	> 90	He
Ti	Cm	> 95	He

\* Значительное количество актинида диффундирует в металл.

\*\* Возгонка в течение 1 часа при 1250°C.

где N - концентрация актинида на поверхности, E<sub>a</sub> - эффективная энергия активации процесса возгонки, k<sub>0</sub> - кинетическая константа, T - абсолютная температура, t - время нагревания.

Отсюда  $\ln \ln \frac{N_0}{N} = \ln(k_0 t) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ , и по методу наименьших

квадратов получаем для возгонки Am с Ti: E<sub>a</sub> = 153±13 кДж/моль, k<sub>0</sub> = 1990±1670 с<sup>-1</sup>, коэффициент детерминации r<sup>2</sup> = 0,94; для возгонки Am с Zr E<sub>a</sub> = 123±8 кДж/моль, k<sub>0</sub> = 33±19 с<sup>-1</sup>, r<sup>2</sup> = 0,98.

Результаты по термохроматографии возогнанных актинидов и лантанидов в колонках из металлического титана представлены в табл.2 и на рис.4. Теплоты адсорбции Q вычисляли из термохроматографических данных по уравнению, приведенному в [8], при этом энтропия адсорбции вычислялась исходя из молекулярно-кинетических представлений.

В экспериментах с наиболее чистым газом и поверхностью колонки актиниды транспортировались до температуры около 600°C. При увеличении содержания кислорода в системе значения температуры осаждения повышались вплоть до 1100°C. Соответственно росли и Q. При этом по уширению линий α-спектра была замечена диффузия актинидов внутрь титана. В том случае, когда использовались полихлорвиниловые подводящие шланги, образовывалось, как правило, два и даже три термохроматографических пика, что, по-видимому, связано с выделением HCl и других газов из этих шлангов.

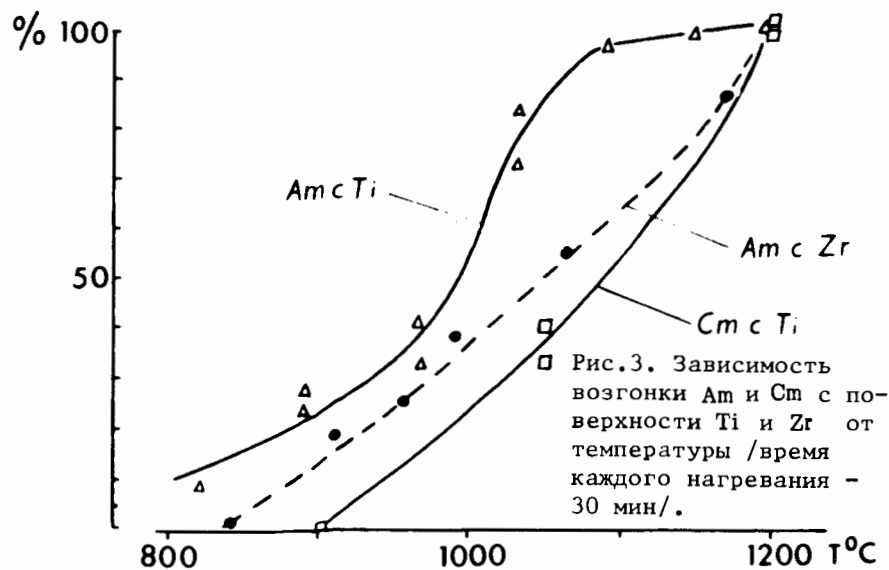


Рис.3. Зависимость возгонки Am и Cm с поверхности Ti и Zr от температуры /время каждого нагревания - 30 мин/.

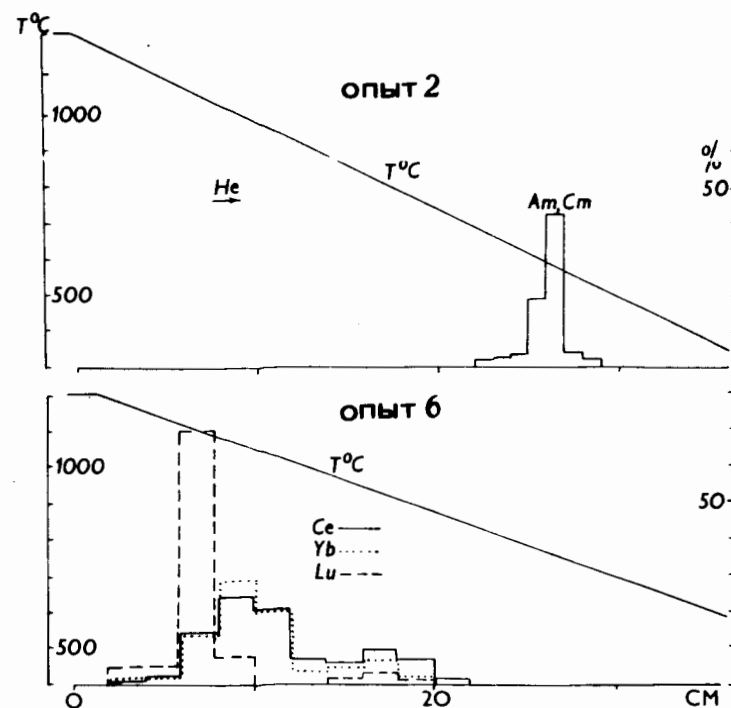


Рис.4. Поведение актинидов и лантанидов при термохроматографии в токе He в колонке из металлического Ti /условия см. в табл.2/.

Таблица 2

Результаты термохроматографии актинидов и лантанидов на колонке из металлического титана в токе гелия /время опытов - 30 мин, расход газа - 20 см<sup>3</sup>/мин, трубка  $\phi=4$  мм/

№ опыта	Элемент	Температура максимума пика, °С	Теплота адсорбции Q, кДж/моль	Примечания
1	Am, Cm	570 $\pm$ 20	188 $\pm$ 4	Механическая очистка колонки, затем прокаливание в токе гелия при 1200°С
2	Am, Cm	570 $\pm$ 15	188 $\pm$ 3	
3	Am, Cm	930 $\pm$ 50	268 $\pm$ 12	Только механическая очистка колонки
4	Am, Pu	840 $\pm$ 70	247 $\pm$ 15	На старте - 0,1 мкг нитрата плутония.
5	Ce, Yb	850 $\pm$ 20	243 $\pm$ 4	Колонка наполнена титановой стружкой
6	Ce, Yb Lu	1050 $\pm$ 20 1100 $\pm$ 15	289 $\pm$ 5 301 $\pm$ 4	Без тщательной очистки газа

Во всех случаях не наблюдалось сколько-нибудь значительного разделения элементов: распределение различных актинидов и лантанидов по термохроматографической колонке практически было идентичным. Только поведение Lu в опыте 6 /рис.4/ значительно отличалось от поведения Yb и Ce /у Lu более острый пик/.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Настоящие результаты нельзя объяснить возгонкой атомарных актинидов и лантанидов. Обычно при 1000-1200°С могут возгоняться в ультрамалых количествах элементы, энтальпии сублимации  $\Delta H_{298}^{\circ}$  которых не выше 300 кДж/моль<sup>3/</sup>. В наших экспериментах с поверхности титана наряду с Yb и Am / $\Delta H_{298}^{\circ}$  соответственно 152 и 241 кДж/моль<sup>1,4/</sup> легко возгонялись Cm, Pu, Np, U, Ce и Lu / $\Delta H_{298}^{\circ}$  соответственно 386, 349, 465, 532, 423 и 428 кДж/моль/, что противоречит указанной закономерности.

В то же время наблюдаемые явления можно, по-видимому, объяснить химическими транспортными реакциями с образованием в газовой фазе низших оксидов актинидов и лантанидов, часто неустойчивых в конденсированном состоянии.

Рассмотрим, например, термодинамику возможного процесса возгонки оксида Cm. Для реакции  $\frac{1}{2}Cm_2O_3(г) = CmO(г) + \frac{1}{4}O_2(г)$  из данных работы<sup>2/</sup> можно вычислить  $\Delta H_{298}^{\circ} \approx 610$  кДж/моль. В этом

случае реакция пойдет только при очень высокой температуре - около 2000°С. В присутствии металлического титана возможна

реакция  $\frac{1}{2}Cm_2O_3(г) + Ti(г) = CmO(г) + \frac{1}{2x}TiO_x(г)$ . Титан с кислородом образует несколько соединений, а также непрерывный ряд твердых растворов. Энтальпия последней реакции уменьшается при уменьшении значения x от 370 /x = 2/ и 350 кДж/моль /x = 1/ до 270 кДж/моль для x = 0,1/ значения энтальпии растворения кислорода в титане взяты из<sup>5/</sup>. Если при очень малых содержаниях кислорода энтальпия реакции еще более снизится, то возгонка окажется возможной при температурах около 1000°С. Таким образом объясняется повышение температуры осаждения актинидов и лантанидов в термохроматографических экспериментах при увеличении содержания кислорода в системе. Уменьшение энергии активации процесса возгонки с поверхности Zr по сравнению с Ti можно объяснить большей теплотой образования соответствующих оксидов Zr. С другой стороны, для Ta энтальпия растворения кислорода не зависит от его содержания в системе /образуется лишь Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>5/</sup>. Энтальпия реакции, приводящей к сублимации Cm, в этом случае значительно больше, чем в случае Ti, - около 410 кДж/моль, и возгонка не должна наблюдаться при столь низких температурах, как 1200°С. Термодинамическое рассмотрение, разумеется, не точно отражает условия, определяющие поведение ультрамалых количеств веществ. Однако обычно имеет место хорошая корреляция термохроматографических данных с термодинамическими /см., например,<sup>6/</sup>.

В кинетическом плане в процессе возгонки низших оксидов металлических Ti и Zr, хорошо растворяющие кислород, играют роль как бы дозирующих генераторов кислорода. Напротив, поверхности Ta, W, нержавеющей стали и кварца покрыты пленкой хемосорбированного кислорода. Видимо, необратимое осаждение актинидов на этих материалах при 1000-1200°С связано с образованием на поверхности нелетучих высших оксидов. Заметим еще, что Pt, как известно<sup>7/</sup>, реагирует с актинидами с образованием соединений типа AmPt<sub>5</sub> и этим объясняется внедрение актинидов в этот металл.

Низшие оксиды различных актинидов и лантанидов, имеющие, по-видимому, сходную структуру внешних электронных оболочек, в термохроматографических экспериментах ведут себя практически идентично. Лишь поведение низшего оксида Lu, у которого имеются заполненные f-уровни и неспаренный электрон на внешней оболочке, существенно отличается, что, вероятно, указывает на другой механизм адсорбции. Таким образом, термохроматография низших оксидов, возможно, позволит судить об электронной структуре актинидов, в частности элементов 102 и 103. Для таких исследований термохроматографию и хроматографию летучих оксидов перспективно использовать в комбинации с хроматографией металлических актинидов. Металлическое состояние реализуется, если в колонку ввести пары Ca, связывающего кислород<sup>8/</sup>. В этом случае темпера-

тура осаждения таких элементов, как Am, Cm, Ce, Lu, элемент 103, должна быть выше, чем для оксидов, а температура осаждения элементов 102, Md, Fm, Es, Yb и Eu - ниже.

Возгонку низших оксидов актинидов с Ti перспективно использовать и в других целях. Актиниды можно выделять из титанового сборника ядер отдачи, образовавшихся в ядерных реакциях на ускорителях тяжелых ионов /коэффициенты диффузии актинидов в Ti, по оценкам, приведенным в работе<sup>/9/</sup>, достаточно велики/. Можно также готовить высококачественные  $\alpha$ -источники и циклотронные мишени из актинидов /как показано на рис.1/. Возможность возгонки низших оксидов должна учитываться во всех процессах, связанных с нагреванием актинидов до высоких температур в восстановительных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Johansson B., Rosengren A. Interpolation Scheme for the Cohesive Energies for Lanthanides and Actinides. Phys.Rev.B, 1975, v. 11, No. 4, p. 1367-1373.
2. Ackermann R.J., Rauh E.G. Comparison of the Thermodynamic Properties and High Temperature Chemical Behaviour of Lanthanide and Actinide Oxides. Rev. Int.Hautes.Temp. Retract., Fr., 1978, v. 15, p. 259-280.
3. Жуйков Б.Л. Разделение летучих элементов и окислов: термохроматография и использование химических фильтров. ОИЯИ, P12-82-63, Дубна, 1982.
4. David F. et al. Thermodynamic Properties of 5 f Elements. J. Inorg.Nucl. Chem., 1978, v. 40, No.1, p. 69-74.
5. Tetot R. et al. High Temperature Thermodynamics of the Titanium-Oxygen System  $0 \leq O/Ti \leq 1$ . J.Chem Phys., 1978, v. 69, No. 1, p. 326-331.
6. Айхлер Б., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-7775, Дубна, 1974.
7. Möbius S. Thermodynamische Untersuchungen an Actiniden-Edelmetall-Intermetallphasen. Kernforschungen Karlsruhe GMBH, Institut für Radiochemie: KfK-2634, 1978, p. 87.
8. Hubener S., Zvara I. The Thermochromatography of Metallic Elements in Titanium Columns. Radiochimica Acta, 1980, v. 27, p. 157-160.
9. Reetz T. Stofftransport in Metallen und Oxiden. Dissertation. Dresden Technische Universität, 1977, p. 40.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 июня 1983 года.

Жуйков Б.Л., Реетц Т., Звара И.

6-83-371

Возгонка и термохроматография низших оксидов актинидов и лантанидов

Изучалась возможность возгонки в токе гелия и водорода микроколичеств актинидов  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$ , а также U, нанесенных в виде оксидов на поверхность различных металлов. При температуре до 1200°C актиниды не возгонялись с металлических Ta, W, Ni, стали и Pt, но легко возгонялись с Ti и Zr. Эффективная энергия активации процесса возгонки Am с поверхности Ti составила  $153 \pm 13$  кДж/моль, с поверхности Zr -  $123 \pm 8$  кДж/моль. В опытах по термохроматографии Am, Cm, Pu, а также безносительных  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{189}\text{Yb}$ ,  $^{173}\text{Lu}$  в титановых колонках в токе гелия с глубокой очисткой от кислорода все эти элементы транспортировались до сравнительно низких температур - около 570°C. При увеличении содержания кислорода в системе температура осаждения повышалась вплоть до 1100°C. Значения теплот адсорбции, полученные из термохроматографических данных, составили от  $188 \pm 3$  до  $301 \pm 4$  кДж/моль. Очевидно, в присутствии Ti или Zr имеет место химическая транспортная реакция с образованием в газовой фазе сравнительно летучих оксидов типа  $\text{AnO}$  и  $\text{LnO}$ .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Zhuikov B.L., Reetz T., Zvara I.

6-83-371

Sublimation and Thermochromatography of Actinide and Lanthanide Low Oxides

A sublimation of microquantities of  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{237}\text{Np}$  and U in helium stream was studied. The elements were piled up on the surface of different metals in oxide form. None of these actinides sublimed at temperatures up to 1200°C from the surfaces of metallic Ta, W, Ni, steel and Pt, but sublimed easily from Ti and Zr. The effective activation energy of the sublimation process for Am from Ti surface was found to be  $153 \pm 13$  kG/mole, and Am from Zr -  $123 \pm 8$  kG/mole. In thermochromatographic experiments Am, Cm, Pu and  $^{239}\text{Ce}$ ,  $^{189}\text{Yb}$ ,  $^{173}\text{Lu}$  in carrier-free state were transported in a superpure helium stream up to low temperatures (about 570°C). The temperature of deposition increased to 1100°C as the oxygen content in the system increased. Adsorption heat was found to be from  $188 \pm 3$  to  $301 \pm 4$  kG/mole. The phenomena were explained in terms of the chemical transport reactions involving the formation of volatile oxides of  $\text{AnO}$ - and  $\text{LnO}$ -type.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой