

рида кальция с мелкой стружкой металлического кальция. Затем загружали оксихлорид плутония, а сверху еще хлорид кальция. Смесь нагревали до 1200 °С. Охлажденный продукт также обрабатывали раствором азотно-кислого аммония. В сухом виде порошок обладает небольшим блеском. Он легко растворяется в соляной кислоте. Памятуя о его высокой пирофорности, обращались с ним с большой осторожностью.

Порошок PuO долго хранился в атмосфере воздуха и никаких его изменений, в том числе окисления мы не заметили. Сведения о том, что PuO не устойчив и в свободном виде существовать не может, ошибочны.

Таким образом, теоретическая или гипотетическая идентификация неизвестного продукта, обнаруженного в шлаках восстановительной плавки хлорида плутония, как PuO позволила в правильном направлении провести исследования и в конечном итоге подтвердить обоснованность высказанной версии. Впервые был получен чистый монооксид плутония. Его существование не вызывает сомнений. Описанная технология позволяет относительно легко его нарабатывать в граммовых количествах.

Это тот редкий случай, когда благоприятную роль сыграло отсутствие данных о результатах исследований, проводившихся другими учеными, которые в конечном итоге пришли к выводу, что PuO в виде

твердой фазы, по-видимому, не существует. Принятие этого утверждения увело бы нас от правильного направления исследований или побудило бы вообще отказаться от них. Материаловедам предстоит дополнить диаграмму состояния системы Pu—O₂ с учетом существования монооксида плутония и уточнить часть, примыкающую к PuO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кац Д., Сиборг Г., Морсс Л. Химия актинидов. Пер. с англ. М.: Мир, 1997.
2. Mooney R., Zachariasen W. Paper 20,1 of the transuranium elements. — Nat. Nucl. Engng Ser., 1949, v. 14B.
3. Zachariasen W. — Acta Crystallogr., 1949, v. 2, p. 388—390.
4. Westrum E., Jr. Paper 6.57 of the transuranium elements. — Nat. Nucl. Engng Ser., 1949, v. 14B.
5. Akimoto Y. Chemistry Division Semiannual Report. UCRL-9093, November 1959, p. 73.
6. Малфорд Р., Ламар Л. — В сб.: Плутоний. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1964, с. 285.
7. Mulford R. e.a. — J. Nucl. Mater., 1965, v. 324, p. 17.
8. Ellinger F. e.a. Constitution of Plutonium Alloys. LA-3870, 1968.
9. Chicalla e.a. — J. Nucl. Mater., 1964, v. 12, № 2.
10. История ВНИИМ. М., 1995, т. 1, с. 69—70.

Поступило в Редакцию 6.04.07

УДК 536.7:621.039.72

УТОЧНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИРКОНОЛИТА ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Бергман Г.А., Карлина О.К., Климов В.Л., Ожован М.И. (МосНПО «Радон»)

При расчете термодинамических функций кристаллического цирконолита CaZrTi₂O₇ до 1800 К и его расплава до 3000 К [1, 2] использовали результаты измерения теплоемкости в интервале 20—400 К [3], экстраполированные до 1500 К по уравнению

$$C_p = 3 R [m D(\theta_D/T) + n E(\theta_E/T)] + (C_p - C_v),$$

где $D(\theta_D/T)$, $E(\theta_E/T)$ — функции Дебая и Эйнштейна; $C_p - C_v$ — составляющая теплоемкости, обусловленная термическим расширением кристаллического цирконолита. Ввиду отсутствия для цирконолита данных о коэффициентах линейного расширения и изотермической сжимаемости последний член этого уравнения был произвольно аппроксимирован [3] двухчленным выражением $C_p - C_v = A_1 T + A_2 T^2$ и найдены численные значения параметров θ_D , θ_E , m , n , A_1 , A_2 путем подгонки приведенного уравнения для теплоемкости цирконолита к экспериментальным данным в интервале 20—400 К:

$$C_p = 3R [5,59 D(417/T) + 4,883 E(726/T)] + 22,55 \cdot 10^{-3} T + 28,1 \cdot 10^{-6} T^2. \quad (1)$$

Уравнение (1) без двух последних членов, по-видимому, хорошо описывает экстраполяцию теплоемкости к $T = 0$, однако при экстраполяции от 400 до 1500 К приводит к явно завышенной составляющей теплоемкости, обусловленной термическим расширением, а именно к 50,6 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ при 1000 К и 97 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ при 1500 К.

В 2006 г. опубликованы результаты 18 измерений инкремента энтальпии цирконолита $H^\circ(T) - H^\circ(300 \text{ К})$ в интервале температуры от 519 до 1570 К [4]. Измерения проводили методом смешения на образцах состава Ca_{1,01}Zr_{0,93}Ti_{2,06}O₇, которые содержали примеси ~0,5% ZrO₂ и ~1,5% TiO₂. Авторы [4] пересчитали инкременты энтальпии для стехиометрического состава CaZrTi₂O₇ с учетом результатов изме-

Термодинамические функции цирконолита
 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (тв., ж.)

T, K	C_p	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹			кДж·моль ⁻¹
298,15	211,900	81,001	193,300	33,482
300	212,589	81,697	194,613	33,875
400	237,884	118,301	259,693	56,557
500	251,237	152,197	314,338	81,070
600	259,890	183,201	360,955	106,652
700	266,323	211,555	401,520	132,976
800	271,574	237,588	437,435	159,878
900	276,137	261,615	469,691	187,268
1000	280,273	283,910	499,001	215,091
1100	284,130	304,703	525,897	243,313
1200	287,797	324,186	550,778	271,911
1300	291,329	342,517	573,954	300,868
1400	294,765	359,832	595,670	330,173
1500	298,129	376,243	616,122	359,819
1600	301,439	391,845	635,469	389,797
1700	304,706	406,721	653,842	420,105
1800	307,940	420,940	671,350	450,737
1800	330	420,940	782,461	650,737
1900	330	440,441	800,303	683,737
2000	330	458,861	817,230	716,737
2100	330	476,313	833,331	749,737
2200	330	492,892	848,682	782,737
2300	330	508,683	863,351	815,737
2400	330	523,755	877,396	848,737
2500	330	538,172	890,867	881,737
2600	330	551,988	903,810	914,737
2700	330	565,251	916,264	947,737
2800	330	578,002	928,266	980,737
2900	330	590,281	939,846	1013,737
3000	330	602,121	951,033	1046,737

рений теплоемкости цирконолита в интервале температуры 275—400 К [3]. На основании данных работы [3] было получено значение $C_p(298,15 \text{ К}) = 211,9 \text{ Дж·К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. Совместная обработка всех имеющихся данных о теплоемкости и энтальпии цирконолита [3, 4] привела к следующему трехчленному уравнению (типа Майера—Келли) для теплоемкости:

$$C_p(T) = 254,2141 + 30,6316 \cdot 10^{-3} T - 45,7329 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Уравнение (2) было использовано для расчета термодинамических функций твердого цирконолита в интервале температуры от 298,15 до 1800 К. Полученные при этом значения теплоемкости цирконолита при 1000, 1500 и 1800 К меньше опубликованных [1, 2] на 9, 19 и 33% соответственно. Величины $\Phi^\circ(T)$ при тех же значениях температуры оказываются меньше на 2,2, 7,1 и 11,3 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ соответственно.

Оценка энтальпии плавления цирконолита ($200 \pm 20 \text{ кДж·моль}^{-1}$) не изменилась по сравнению с приведенной в работах [1, 2], теплоемкость расплава немного уменьшилась (с 350 до 330 Дж·К⁻¹·моль⁻¹) в связи с новыми данными для теплоемкости кристаллического цирконолита [4].

В таблице приведены рассчитанные по новым значениям теплоемкости термодинамические функции — теплоемкость C_p , приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T)$, энтропия $S^\circ(T)$ и энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ для твердого цирконолита при 298—1800 К и его расплава в интервале 1800—3000 К. Энтальпия образования цирконолита $\Delta_f H^\circ(\text{тв.}, 298,15 \text{ К}) = -3713,7 \text{ кДж·моль}^{-1}$, как и в прежнем расчете [2], принята по данным работы [5].

Уточненные термодинамические функции могут быть рекомендованы для термодинамических расчетов высокотемпературных термодинамических процессов с участием цирконолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bergman G., Navrotsky A., Ojovan M. e.a. Thermodynamic functions of zirconolite and their uses in computer simulations. — In: MRS Symp. Proc., v. 713. Warrendale, PA: Materials Research Society, 2002, p. 365—371.
2. Бергман Г.А., Карлина О.К., Климов В.Л., Ожован М.И. Термодинамические функции цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. — Атомная энергия, 2003, т. 94, вып. 3, с. 234—236.
3. Woodfield B., Boerio-Goats J., Shapiro J. e.a. Molar heat capacity and thermodynamic functions of zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. — J. Chem. Thermodyn., 1999, v. 31, p. 245—253.
4. Poehl P., Geisler T., Konings R.J.M. High-temperature heat capacity of zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$). — Ibid., 2006, v. 38, p. 1013—1016.
5. Putnam R.L., Navrotsky A., Woodfield B. e.a. Thermodynamics of formation for zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) from $T = 298.15$ to $T = 1500 \text{ К}$. — Ibid., 1999, v. 31, p. 229—243.

Поступило в Редакцию 22.05.07