



Теплота образования UBe_{13}

М. И. Иванов, В. А. Тумбаков

При нагревании смеси порошка бериллия и тонкодисперсного урана, приготовленного разложением гидрида, был получен препарат, состоящий в основном из UBe_{13} и небольшого количества свободного бериллия. По разности теплот растворения препарата UBe_{13} и соответствующей смеси его компонентов найдена теплота образования ($-\Delta H_{298}^0$) UBe_{13} , которая с учетом поправок на примеси оказалась равной $39,3 \pm 3,8$ ккал/моль.

Данные о теплоте образования UBe_{13} отсутствуют. Эту величину мы определяли по разности теплот растворения препарата UBe_{13} и механической смеси исходных компонентов такого же, как и препарат, состава. Применявшиеся калориметрическая установка и методика проведения калориметрического опыта описаны ранее [1]. В качестве единицы теплоты принята 15-градусная калория, а показателя точности—вероятная ошибка результата.

Исходные материалы. Уран применялся в виде кусочков, бериллий (электролитический)—порошка. Поверхностные окислы на уране снимали электрополированием в H_3PO_4 . В табл. 1 представлено содержание примесей в уране и бериллии и их предполагаемый фазовый состав. На основании этих данных был определен фазовый состав урана и бериллия, взятых для исследования.

Получение и идентификация UBe_{13} . UBe_{13} получали нагреванием в электропечи смеси порошка бериллия и тонкодисперсного урана в атмосфере чистого водорода (620 мм рт. ст.) при $1300 \pm 50^\circ C$ в течение 1,5 ч. По окончании нагрева водород откачивали из реакционного пространства при $600^\circ C$. Смесь (34 вес.% бериллия) находилась в тигле из BeO , помещенном в кварцевую ампулу с шлифованной крышкой, охлаждаемой водой. Остывший продукт был измельчен в яшмовой ступке в камере, заполненной очищенным аргоном.

Рентгенографическое исследование препарата методом порошков показало, что он состоит из одной фазы— UBe_{13} с периодом решетки $a = 10,236 \pm 0,001$ кХ. По данным [2] период решетки UBe_{13} $a = 10,235 \pm 0,001$ кХ, что совпадает с нашими данными. По данным [3] $a = 10,26$ кХ, по данным [4] $a = 10,3489 \pm 0,0001$ кХ.

Таблица 1

Содержание примесей в уране и бериллии и их предполагаемый фазовый состав

Примеси	Содержание, вес. %			
	в уране	в виде фазы	в бериллии	в виде фазы
Углерод	$6 \cdot 10^{-2}$	UC	$11 \cdot 10^{-2}$	Be_2C
Кислород	$9 \cdot 10^{-3}$	UO	$7 \cdot 10^{-2}$	BeO
Азот	$5 \cdot 10^{-3}$	UN	$6 \cdot 10^{-3}$	Be_3N_2
Кремний	$3,6 \cdot 10^{-2}$	U_3Si	$9 \cdot 10^{-3}$	Si
Железо	$1,4 \cdot 10^{-2}$	U_6Fe	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Fe
Марганец	$3 \cdot 10^{-3}$	U_6Mn	$1 \cdot 10^{-3}$	Mn
Никель	$6 \cdot 10^{-4}$	U_6Ni	—	—
Магний	$< 1 \cdot 10^{-3}$	Mg	$2,3 \cdot 10^{-3}$	Mg
Медь	$9 \cdot 10^{-4}$	UCu_3	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Cu
Хром	—	—	$< 3 \cdot 10^{-3}$	Cr
Алюминий	—	—	$7 \cdot 10^{-3}$	Al
Бор	$5 \cdot 10^{-4}$	UB_2	—	—

Металлографическое исследование показало, что полученный препарат в основном состоит из UBe_{13} ; по краям зерен UBe_{13} было незначительное количество другой фазы, ко-

тору не удалось идентифицировать. Для определения содержания урана и бериллия в препарате (в расчете на уран и бериллий с содержанием примесей, указанных в табл. 1) было определено:

1. Количество кислорода, присоединяющееся к урану и бериллию или к препарату UBe_{13} при прокаливании их до постоянного веса. Прокаливание урана и препарата UBe_{13} производилось при $800^\circ C$ на воздухе, бериллия—при $800^\circ C$ в течение 8 ч на воздухе, а затем при $1300^\circ C$ в кислороде.

2. Количество газа (состоящего в основном из водорода), выделяющееся при растворении урана, бериллия или UBe_{13} в растворителе состава, применявшегося в опытах по измерению теплот растворения: HCl (ч. д. а., уд. в. 1,78)—600 мл, H_3PO_4 (ч. д. а., уд. в. 1,39)—400 мл, Na_2SiF_6 (чистый)—0,25 г и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч. д. а.)—0,12 г.

Методика измерения количества выделяющегося газа отличалась от ранее опубликованной [1] лишь тем, что для удобства работы перед запаиванием стеклянного тонкостенного шарика с исследуемым веществом и реакционного стеклянного сосуда воздух из них откачивался, а не вытеснялся углекислотой.

Таблица 2

Результаты прокаливании и растворения

Вещество	Средний привес кислорода на 1 мг вещества, мг	Число опытов	Количество газа, выделившегося при растворении 1 мг вещества (мм рт. ст. при $299^\circ K$ в системе объемом 565,5 см ³)	Число опытов
U	$0,18070 \pm 0,00017$	6	$0,2735 \pm 0,0002$	5
Be	$1,77031 \pm 0,00113$	3	$3,6552 \pm 0,0057$	5
UBe_{13}	$0,71474 \pm 0,00023$	5	$1,4105 \pm 0,0005$	5

В табл. 2 приведены результаты определения привеса при окислении и количества газа, выделившегося при растворении урана, бериллия и UBe_{13} .

Содержание бериллия в полученном препарате UBe_{13} по привесу при прокаливании равно $33,60 \pm 0,09$ вес.%, а по количеству выделившегося газа— $33,62 \pm 0,06$ вес.%. Среднее содержание бериллия равно $33,61 \pm 0,05$ вес.%.

Примеси, имевшиеся в исходных уране и бериллии, при получении сплава могли вступать в реакции с ураном, бериллием или между собой. К сожалению, ни непосредственным экспериментом, ни расчетом (ввиду отсутствия значений свободных энергий образования для наиболее важных участвующих в реакциях соединений) не удалось оценить количество примесей в сплаве. Поэтому относительно реакций были сделаны следующие предположения:

- 1) примеси не вступают в реакции;
- 2) только примеси урана вступают в реакцию с бериллием, например $UC + 15Be = Be_2C + UBe_{13}$;
- 3) только примеси бериллия вступают в реакцию с ураном, например $Be_2C + 1\frac{2}{13}U = UC + \frac{2}{13}UBe_{13}$.

Результаты измерения теплот растворения препарата UBe_{13} и смеси исходных компонентов. Теплота растворения препарата UBe_{13} найдена равной $3631,0 \pm 4,1$ кал/г (семь опытов). Теплота растворения смеси урана и бериллия (33,61 вес. % Be) оказалась равной $3737,5 \pm 5,1$ кал/г (шесть опытов). Разность равна $106,5 \pm 8,6$ кал/г. Погрешность этой разности учитывает и погрешность анализа по определению содержания компонентов в сплаве.

Разность между теплотой растворения смеси компонентов и теплотой растворения препарата (10650 ± 860 кал на 100 г сплава) представляет собой тепловой эффект реакций, происходящих между компонентами сплава при получении последнего (условия стандартные).

Для расчета теплоты образования UBe_{13} согласно предположениям 2) и 3) необходимо знать теплоты образования примесей. В табл. 3 приведены значения, принятые нами.

Из предположений о возможных реакциях 1), 2), 3) и табл. 3 следует, что теплота образования ($-\Delta H_{298}^\circ$) UBe_{13} соответственно равна $39,3 \pm 3,1$; $38,6 \pm 3,1$ и $40,0 \pm 3,1$ ккал/моль.

Поскольку присутствующие в исходных металлах примеси в какой-то степени взаимодействовали с ураном и бериллием при получении сплава, то теплота образования UBe_{13} , вычисленная без учета этого взаимодействия, может иметь максимальную систематиче-

Таблица 3

Значения теплот образования примесей в уране, бериллии и сплаве, принятые для расчета теплоты образования UBe_{13}

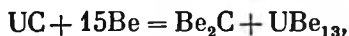
Вещество	$-\Delta H^0_{298}$	Основание
UC	40 000	[5]
UO	135 000	[7]
UN	68 000	[8]
BeO	147 000	[9]
Be ₂ C	8 000	Приблизленно по $\Delta F^0_{2400^\circ K} = -7830$ кал для Be ₂ C [6]
U ₃ Si	40 000	По аналогии с ΔH^0_{298} для ThSi ₂ [10]
U ₆ Fe	20 000	Произвольно, но с учетом порядка величины ΔH^0_{298} для интерметаллических соединений
U ₆ Mn	20 000	То же

скую ошибку в $\pm \frac{40,0 - 38,6}{2} = \pm 0,7$ ккал/моль.

Поэтому для теплоты образования $(-\Delta H^0_{298}) UBe_{13}$ принимаем значение, равное $39,3 \pm 38$ ккал/моль.

Обсуждение ошибок в определении теплоты образования UBe_{13} . Наибольшая ошибка определения теплоты образования UBe_{13} вызывается неточным определением содержания урана и бериллия в сплаве. Ошибка в 0,01% при определении бериллия вызывает систематическую ошибку $\sim 1\%$ при определении теплоты образования UBe_{13} .

На результаты наших анализов (см. табл. 2) не оказывает влияния то обстоятельство, что в процессе получения сплава могут произойти реакции уже имевшихся в компонентах сплава примесей с этими компонентами, с образовавшимся интерметаллическим соединением или же между собой. В случае анализа методом прокалывания это утверждение очевидно. На результат же анализа методом растворения из реакций с участием примесей влияет только реакция



потому что при растворении веществ, стоящих в этом уравнении справа и слева, выде-

ляются разные количества газа. Однако опыты показали, что при растворении UC в применявшемся нами растворителе на 1 моль растворенного UC выделяется 0,83 моля газа (в расчете на идеальный газ). Ввиду близости этой величины к 1 молю анализ сплава растворением так же, как и анализ прокалыванием, дает правильный результат.

Систематическая ошибка анализа обоими методами зависит от изменения относительного содержания примесей, которое вызывается испарением бериллия или некоторых примесей, а также внесением новых примесей в процессе получения сплава. При получении сплава испарение бериллия наиболее вероятно. Однако в наших условиях количество испарившегося из шихты бериллия не превышало 0,4 вес. %. Расчет показывает, что это обстоятельство вызывает систематическую ошибку в анализе $< 0,01\%$.

Что касается внесения новых примесей в сплав в процессе его получения, то наиболее вероятно внесение кислорода. Анализ сплава методом вакуумной плавки в графитовом тигле с платиновой ванной показал, что всего кислорода в сплаве содержалось 0,05 вес. %, а расчет по весу шихты и содержанию кислорода в компонентах шихты дал величину, равную 0,03 вес. % кислорода. Различие лежит в пределах ошибок определения кислорода в сплаве и компонентах шихты. Если к этому добавить, что в соответствии с расчетом появление в процессе приготовления сплава 1% окислов (урана или бериллия) изменяет найденное нами значение теплоты образования UBe_{13} лишь немногим больше 1%, то становится ясным, что различие в 0,02 вес. % по кислороду не внесло ошибку в определение теплоты образования UBe_{13} . Попадание в сплав в процессе его приготовления других примесей было исключено, так как нагревание шихты производилось в тигле из чистой окиси бериллия (для люминофоров) в атмосфере чистейшего водорода. Измельчение сплава производилось в камере с очищенным аргоном.

Авторы благодарят Н. Т. Чеботарева за рентгенографическое исследование, Т. С. Меньшикову за металлографическое исследование, В. Т. Харламова и А. И. Лебедева за определение содержания кислорода в сплаве и его компонентах.

Поступила в Редакцию 25/XI 1958 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Иванов, В. А. Тумбаков, Н. С. Подольская. Атомная энергия, 5, № 2, 166 (1958).
2. N. Baenziger, R. Rundle. Acta cryst., 2, 258 (1949).
3. W. Koehler, I. Singer, A. Coffinberry. Acta cryst., 5, 394 (1952).
4. R. Buzzard. J. Research NBS, 50, No. 63 (1953). RP 2389.
5. Ядерные реакторы. Сб. III. М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 96.
6. Там же, стр. 83.
7. Д. Кац, Е. Рабинович. Химия урана. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 244.
8. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 290.
9. Там же, стр. 250.
10. D. Robins, J. Jenkins. Acta metallurgica, 3, 598 (1955).

