

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Калашникова, В. М. Лебедев, П. Е. Спивак. Атомная энергия II, 18 (1957).
2. D. J. Hughes, J. A. Harvey, Neutron Cross Sections, McGraw-Hill Co, N.-Y., 1955.
3. Г. А. Дорофеев, Ю. П. Добрынин. Атомная энергия II, 10 (1957).
4. J. E. Brolley, W. C. Dickinson, R. L. Henkel. Phys. Rev. 99, 159 (1955).

5. B. B. Leachman. Phys. Rev. 101, 1005 (1956).
6. D. J. Hughes, R. B. Schwartz. Neutron Cross Sections, BNL-325, Suppl. 1, BNL, 1957.
7. Б. Г. Ерозолимский. Приложение № 1 к журналу «Атомная энергия», 1957, стр. 74; Н. А. Власов. Атомная энергия I, № 1, 99 (1956).
8. P. A. Egelstaff. Atomics and Nuclear Energy 8, № 1, 21 (1957).

Получение прочных слоев урана, нептуния, плутония и америция методом электролитического осаждения

Г. И. Хлебников Е. П. Дергунов

Для ряда исследований по ядерной физике, проводимых на циклотронах и других установках, требуются сравнительно тонкие (от 0,1 до 0,4 мг/см²) слои (мишени) из различных химических элементов, в том числе урана, нептуния, плутония, америция. Кроме механической прочности, эти мишени должны длительное время выдерживать интенсивные пучки тяжелых заряженных частиц (N¹⁴, C¹², O^{16,18}), а также резкие колебания температуры: от комнатной до 500—700° С.

Известно несколько методов изготовления тонких слоев: электролитический, катодное распыление, нанесение с органическими связующими добавками и др. В практике наибольшее распространение нашел электролитический метод.

Существенная трудность при электролитическом получении прочных слоев урана и трансурановых элементов состоит в том, что элементы, осаждающиеся на кагоде, представляют собой не металл, а гидроокиси сложного состава.

Описанные в литературе условия получения электролитических осадков имеют ряд недостатков. Они не обеспечивают количественного выхода по элементу [1] — [3], [5], [7] или дают недостаточно прочные слои [4], [6].

Получение исходных соединений — безводных хлоридов (PuCl₃ и др.) [3] — представляет сложную задачу.

В нашей работе были подобраны наилучшие условия электролиза, позволяющие получать очень прочные тонкие слои с высоким выходом по элементу. При этом электроосаждение можно проводить из азотнокислых и солянокислых растворов любого валентного состояния элемента.

В предлагаемой статье даются методические указания по изготовлению слоев.

Как известно, при электролизе из водных растворов наиболее прочные слои получаются при добавлении в электролит комплексообразователей [5], [7]. В качестве комплексообразователя мы использовали оксалат аммония, растворенный в воде (0,05—0,07 М), а в некоторых опытах — муравьиную

кислоту. В работе применялись электролизеры, подобные описанным в литературе [5], [6].

Для мишеней размером 0,5×1,2 см и с плотностью слоя 0,15—0,25 мг/см² раствор (1,5—2,0 см³) оксалата аммония заливался в сосудик для электролиза так, чтобы расстояние между электродами было равно 1,5—2,0 см. Затем при тщательном перемешивании вносился азотнокислый или солянокислый раствор (~0,2 см³) с элементом, подлежащим электролизу (U⁺⁶, Np⁺⁴, Pu⁺⁴), из расчета на требуемый слой. Несколькими каплями концентрированного NH₄OH pH раствора доводился до значения 8—9.

Электролиз проводился при комнатной температуре и катодной плотности тока 100—150 ма/см². Изменение плотности тока в этих пределах не влияет на выход по элементу и на качество слоя. При больших плотностях тока слой гидроокиси получается очень неровным и рыхлым. При меньших плотностях тока выход по элементу оказывается низким даже при очень длительном времени электролиза. Независимо от исходного количества элемента (при расчете на слой не более 0,4 мг/см²) через 2—2,5 час на катоде выделяется около 50% его, а количественное осаждение (95—98%) достигается через 5—6 час.

Многочисленные опыты показали, что увеличение времени электролиза до 12—14 час. способствует образованию плотного прочного слоя и более полному выходу по элементу (99—99,5%).

При указанной катодной плотности тока происходило интенсивное газовыделение, которое позволяло не применять вращающийся анод или какое-либо специальное перемешивание электролита.

По окончании опыта электролит отбирался пипеткой, мишень двукратно промывалась дистиллированной водой (свободной от CO₂) с добавкой аммиака и сушилась на воздухе при комнатной температуре 2—3 часа. Для сохранения и упрочнения слоя эта стадия медленной сушки особенно важна. Затем следовала сушка в сушильном шкафу при температуре 80° С или в эксикаторе. Если позволяет материал подложки, мишень можно прокалить до получения окислов соответствующих элементов.

Мишень испытывалась на прочность путем протирания слоя сухим вагным тампоном. При толщине слоя около $0,2 \text{ мг/см}^2$ убыль в весе составляла 5–10%.

Выход вещества на катоде контролировался по весу мишени и по измерению α -активности слоя электролита и промывных вод. В качестве материалов для катодов применялись никель, платина, алюминий и медные сплавы в виде фольги толщиной от 2,5 мк до 1 мм. Катоде из алюминия, меди и ее сплавов оказались неустойчивыми в применявшемся электролите (рН 8–9). Для алюминиевого или медного катода приходилось брать толстую фольгу, снижать рН до ~ 7 и сокращать время электролиза до 2–3 час., не добиваясь полноты осаждения.

Аноды изготовлялись из платины, графита и никеля. Вследствие окислительного процесса, происходящего на аноде, графит разрушался (осыпался) в условиях отработанного нами режима электролиза. В опытах с графитовым анодом было необходимо применять диафрагму, которая изготовлялась из стеклянного фильтра № 3.

Перед электролизом катод, анод и электролизер обрабатывались спиртом, бензолом или трихлорэтиленом с целью обезжиривания; это значительно улучшало качество слоя (повышало равномерность, прочность и выход по элементу).

Для приготовления тонких слоев америция нельзя было применять оксалатный электролит вследствие образования нерастворимого оксалата америция. Поэтому мы использовали электролит, состоящий из солянокислого или азотнокислого раствора америция в $0,2 \text{ М}$ муравьиной кислоте и $0,2 \text{ М}$ муравьинокислом аммонии [8].

Электролиз проводился 3,5 часа при начальном рН среды, равном 3, катодной плотности тока 100–150 ма/см^2 и $t = 20^\circ \text{С}$. В качестве материалов для электродов применялись: платина (анод), никель и платина (катод). Условия обработки катодного осадка аналогичны описанным для оксалатного электролита. Опыты показали, что при использовании электролита с муравьиной кислотой образуются

значительно более прочные слои, чем те, которые получают из спиртно-ацетоновой смеси [4].

Из электролита с муравьиной кислотой, кроме америция, были получены сравнительно хорошие слои гидроокисей плутония и нептуния при режиме работы, описанном выше.

Следует отметить, что для урана, нептуния, плутония и америция прочные слои получались в один прием не толще $0,4 \text{ мг/см}^2$. Количественное осаждение достигалось в том случае, если исходная концентрация элемента бралась из расчета на толщину слоя не больше $0,4 \text{ мг/см}^2$. Это было установлено многочисленными опытами с различной исходной концентрацией исследуемых элементов.

Поступило в редакцию 27 XI 1957 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Koch. J. Nucl. Energy № 2, 110 (1955).
2. H. Diamond, P. R. Fields, J. Mech. M. G. Inghram, D. C. Hess. Phys. Rev. 92, 1490 (1953).
3. A. Glass. Studies in the Nuclear Chemistry of Plutonium, Americium and Curium and the Masses of the Heaviest Elements. Univ. Calif. Res. Labor, 1954, p. 25.
4. В. Б. Дедов, В. Н. Косяков. Исследования в области геологии, химии и металлургии (доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии). Изд. АН СССР, 1955, стр. 250.
5. D. L. Hufford, B. F. Scott. The Transuranium Elements. Ed. by G. Seaborg, part II, 1949, p. 1149.
6. Г. Н. Яковлев, П. М. Чулков, В. Б. Дедов, В. Н. Косяков, Ю. П. Соболев. Атомная энергия I, 5, 131 (1956).
7. К. Касто. Аналитическая химия урана и тория. Изд. ИЛ, 1956, стр. 327.
8. R o y K o. Nucleonics 14, № 7, 74 (1956)

К вопросу о количестве изотопных молекул простых и сложных веществ и их концентрациях

И. Г. Петренко

При изучении различных физических и химических процессов с помощью стабильных изотопов, а также при проведении точных и быстрых анализов сложных газовых смесей наиболее широко используются различного типа масс-спектрометры, основной принцип работы которых основан на разделении компонентов газовых смесей по их молекулярным весам. В связи с этим представляет большой интерес возможность разработки метода расчета количества изотопных молекул и их концентрации (без учета влияния изотопного эффекта) в простых и сложных химических веществах.

Изучение молекулярного изотопного состава простых и сложных веществ представляет теоретический и практический интерес, например для масс-спектрометрических исследований, молекуляр-

ной спектроскопии, проблемы разделения изотопов и т. д. Однако методика расчета молекулярного изотопного состава различных веществ в литературе отсутствует.

Для решения вопроса о количестве изотопных молекул, входящих в состав любого простого или сложного вещества, могут быть с успехом применены основные положения математической статистики.

Исследования показывают, что общее количество изотопных молекул N_i любого простого вещества может быть установлено при помощи метода комбинаторики [1]:

$$N_i = \frac{(n+m-1)!}{n! (m-1)!} \quad (1)$$