

Обобщенные результаты
экспериментального определения коэффициента
теплопроводности (λ) дробей свинца и чугуна
разных размеров в зависимости от температуры

Таблица 2

Температура, °С	λ , ккал/м·ч·°С					
	диаметр свинца 4 мм	диаметр чугуна, мм				
		1,65	1,40	1,64	1,61	2,05
100	0,412	0,265	0,301	0,230	0,280	0,274
200	0,548	0,304	0,341	0,277	0,320	0,317
300	—	0,341	0,384	0,326	0,365	0,362
400	—	0,401	0,462	0,382	0,430	0,440
500	—	0,482	0,561	0,443	0,495	0,519
600	—	0,573	—	—	—	—

Зависимость теплопроводности дробей от материала и температуры была определена по формуле работы [5]:

$$\frac{\lambda}{\lambda_g} = 0,577\pi \left[\left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s} - 1 \right)^{-1} - \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s} - 1 \right)^{-2} \ln \frac{\lambda_g}{\lambda_s} \right] \cdot 0,093,$$

где λ_g — коэффициент теплопроводности газа-наполнителя; λ_s — коэффициент теплопроводности материала засыпки. Эта формула справедлива для однородных неокисленных систем.

Коэффициент теплопроводности был также рассчитан по формуле В. З. Боголюбова [6]:

$$\lambda = 3\pi\lambda_2 \ln \frac{43 + 0,31p}{p \cdot 26}.$$

Здесь p — пористость [для дроби чугунной, образец № 1, $p = (1 - \mu) \cdot 100 = (1 - 0,523) \cdot 100 = 47,7$, где μ — коэффициент заполнения системы]; λ_2 — теплопроводность воздуха. Тогда $\lambda_{100^\circ\text{C}} = 0,252$. Рассчитанный по этой формуле коэффициент теплопроводности близок по значению к коэффициенту теплопроводности, полученному экспериментально.

Таким образом, наиболее близкое совпадение экспериментальных данных зависимости теплопроводности от пористости и теплопроводности воздуха-наполнителя с расчетными получено по формуле В. З. Боголюбова [6]. Расхождение результатов всего 7%. Хорошо согласуются также результаты эксперимента с данными, приведенными в работах [4, 5].

Поступило в Редакцию 24/XI 1967 г.
В окончательной редакции 11/III 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Михеев. Основы теплопередачи. М., Госэнергоиздат, 1956.
2. Б. С. Петухов. Опытное изучение процессов теплопередачи. М., Госэнергоиздат, 1952.
3. А. Н. Васильев и др. «Теплоэнергетика», № 12, 81 (1967).
4. А. Т. Харламов. «Инж.-физ. ж.», IX, 1 (1965).
5. D. Swift. Internat. J. Heat and Mass Trans., October, 1966.
6. А. Ф. Чудновский. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., Госэнергоиздат, 1962.

О поведении протактиния (V) и его химических аналогов в сильнощелочных тартратных растворах

Е. С. ПАЛЬШИН, П. Н. ПАЛЕЙ, Л. А. ИВАНОВА

УДК 546.796

Как известно, анионы винной и других органических α -оксикислот, содержащие две и более оксигруппы, являются весьма эффективными комплексообразующими реагентами и в сильнощелочных средах. Катионы многих элементов не осаждаются щелочами из тартратных растворов вследствие образования внутрикомплексных соединений путем замещения катионами подвижных в щелочной среде атомов водородной оксигруппы [1—3].

Как показали наши опыты, при обработке свежесоздаваемых гидроокисей протактиния, циркония, ниобия, тантала и тория растворами, содержащими избыток тартрат-ионов и свободной щелочи, указанные элементы в значительной степени или полностью переходят в раствор. Наиболее интенсивное растворение происходит при обработке гидроокисей 20—40%-ным раствором $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ при нагревании в течение 15 мин с последующим добавлением равного объема 20—40%-ного раствора NaOH. В этих условиях растворение гидроокисей протекает намного быстрее, чем в одной винной кислоте, а в некоторых случаях быстрее, чем даже в серной кислоте.

Полученные указанным способом тартратные растворы циркония и тория, содержащие свободную щелочь, весьма устойчивы и при разбавлении или длительном нагревании остаются прозрачными.

Свежесоздаваемые гидроокиси ниобия и тантала также очень легко растворяются при последовательной обработке растворами винной кислоты и щелочи. Однако затем вскоре из прозрачных растворов, если концентрация элементов составляет > 5 мг/мл, выпадают белые игольчатые или чешуйчатые кристаллические осадки. Последние хорошо растворимы в разбавленных растворах H_2O_2 . Гидроокись протактиния гораздо труднее растворяется в указанных условиях. При обработке гидроокиси, содержащей 4,7 мг Pa^{231} , 20%-ным раствором $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ объемом 1 мл с последующим введением 1 мл 20%-ного раствора NaOH основная масса протактиния переходит в раствор, и в аморфном осадке остается 0,7 мг элемента. При растворении смешанных гидроокисей (например, с цирконием), содержащих меньшие количества протактиния, последний полностью переходит в раствор. В отличие от циркония и тория протактиний, ниобий и тантал в растворах с невысоким содержанием свободной щелочи тартрат-ионов легко гидролизуются, и при нагревании или длительной выдержке образуются аморфные осадки. При нагревании в течение 4 ч растворов с концентрацией $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и NaOH, равной 5%, и с содержанием элементов по 1—2 мг/мл протактиний, тантал и ниобий переходят в осадок на 98, 90 и 60% соответственно.

Перекись водорода количественно осаждает торий и редкоземельные элементы из разбавленных щелочных тартратных растворов. Протаكتиний и цирконий осаждаются в этих условиях частично, а ниобий и тантал полностью остаются в растворе. Так, например, осаждение Pa^{231} (концентрация $0,2 \text{ мг/мл}$) перекисью водорода из растворов, содержащих по 5% NaOH и $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, составляет $\sim 20\%$. Однако в присутствии некоторых носителей протактиний в данных условиях практически полностью переходит в осадок.

Нами было изучено сосаждение протактиния и других элементов из щелочных тартратных растворов на различных осадках в присутствии перекиси водорода.

Растворы готовили следующим образом: а) свежеосажденные, промытые гидроокиси, содержащие $20-100 \text{ мг}$ элемента или сумму элементов и соответствующие радиоактивные изотопы, обрабатывали раствором 40% -ной $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ($2,5 \text{ мл}$) при нагревании в течение 15 мин на водяной бане и растворяли при добавлении равного объема 40% -ного раствора NaOH ; б) растворы элементов в винной или других кислотах ($0,5-1 \text{ мл}$) вводили в 20% -ный раствор $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ($5-10 \text{ мл}$), смесь подщелачивали и прогревали. Полученные указанными способами смеси разбавляли до требуемой концентрации NaOH и $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Сосаждение проводили введением в растворы определенных количеств 28% -ной H_2O_2 и тонкоизмельченного порошка-носителя. При сосаждении с перекисью тория элемент-носитель вводили в раствор заранее совместно с протактинием. После выдержки в течение $0,5 \text{ ч}$ осадки отделяли от растворов центрифугированием, реже фильтрованием. Содержание элементов в осадках и растворах определяли по радиоактивности соответствующих изотопов. Следует отметить, что в щелочных растворах, содержащих тартрат-ионы, разложение H_2O_2 протекает намного медленнее, чем в отсутствие последних. Тем не менее выделяющиеся в результате разложения H_2O_2 пузырьки кислорода в значительной мере затрудняют отделение раствора от осадка.

Наиболее эффективное сосаждение протактиния достигается перекисью тория и бария, в то время как карбонаты бария и кальция лишь частично захватывают элемент (табл. 1).

Минимальная концентрация тория, с пероксидом которого происходит практически полное сосаждение Pa^{233} , составляет $0,5 \text{ г/л}$.

В случае сосаждения с перекисью бария полный захват протактиния наблюдается при введении более 10 г BaO_2 на 1 л раствора. Предельная концентрация NaOH в растворе, при которой наблюдается полное сосаждение протактиния, составляет $1,5 \text{ М}$. В этих условиях ниобий, тантал и цирконий в отличие от протактиния в основной массе остаются в растворе (табл. 2). Однако при уменьшении содержания щелочи осаждение циркония сильно возрастает, и в растворах с $0,3 \text{ М}$ NaOH перекисью бария захватывается более 80% элемента. При увеличении концентрации щелочи выше 2 М сосаждение протактиния существенно уменьшается, что, по-видимому, связано с увеличением растворимости пероксида протактиния [4]. Следует отметить, что при этом и осаждение тория перекисью водорода также не является количественным.

Концентрация NaOH , равная $1,5 \text{ М}$, является оптимальной для избирательного сосаждения протактиния из тартратных растворов, так как в этих условиях ниобий, тантал, цирконий и некоторые другие элементы сравнительно мало захватываются

Соосаждение Pa^{233} из щелочных тартратных растворов на различных носителях в присутствии перекиси водорода (концентрация: $\text{NaOH} - 1,5 \text{ М}$; $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 - 0,5 \text{ М}$; $\text{H}_2\text{O}_2 - 1,5 \text{ М}$) Таблица 1

Носитель	Количество носителя, г/л	Соосаждение $\text{Pa}^{233}\%$
Перекись тория	$0,5-1,5^*$	$99-100$
Перекись бария	$5-20$	$85-99$
Карбонат бария	$5-20$	$20-30$
Карбонат кальция	$5-20$	$7-9$
Мацерированная бумага	5	10

* В пересчете на торий.

Соосаждение протактиния и других элементов из щелочных тартратных растворов * с перекисью бария и тория Таблица 2

Элемент	Перекись бария ($\text{BaO}_2 - 200 \text{ мг}$)		Перекись тория (торий — $0,5 \text{ мг/мл}$)	
	Концентрация, мг/мл	Соосаждение, %	Концентрация, мг/мл	Соосаждение, %
Pa^{233}	Индикаторные количества	98	Индикаторные количества	99
Pa^{231}	0,05	97	0,05	99
Zr	Zr^{95} — индикаторные количества	40	Zr^{95} — индикаторные количества	12
	2	20	2—10	7
Nb (V)	2	6	5	5
Ta (V)	0,5—1	3	0,5	2

* Состав растворов: $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 - 1,5 \text{ М}$, $\text{NaOH} - 1,5 \text{ М}$, $\text{H}_2\text{O}_2 - 1,5 \text{ М}$; объемы растворов по 20 мл .

носителем, особенно перекисью тория (см. табл. 2). Присутствие в растворе силиката натрия (до 15 мг/мл) не вызывает помех при сосаждении протактиния.

Приведенные выше наблюдения и результаты показывают, что реакции протактиния в тартратных растворах, содержащих свободную щелочь, существенно отличаются от реакций ниобия, тантала, циркония и других элементов. Это указывает на возможность

использования указанных растворов в ряде случаев для отделения следов протактиния от макроколичеств его химических аналогов.

Поступило в Редакцию 5/IX 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Цимблер. «Ж. неорган. хим.», 1, 1991 (1956).

2. Я. А. Филалков и Н. К. Давиденко. «Укр. хим. ж.», 25, 147 (1959).

3. И. В. Пятницкий и А. П. Костышина. «Укр. хим. ж.», 25, 125 (1959).

4. T. Stchouzkou, R. Muxart, G. Bouis-sieres. Compt. rend., 262, C, 1845 (1966).

Поверхностная α -активность некоторых конструкционных материалов

И. Р. БАРАБАНОВ, В. Б. ВЕШНИКОВ, А. А. ПОМАНСКИЙ

УДК 621.039.58

Некоторые эксперименты современной физики проводятся при очень малой скорости счета (реже, чем один отсчет в сутки). Поэтому при их планировании необходимо оценить и по возможности исключить все источники фоновых событий. В области энергий $E < 10$ Мэв наибольший вклад в число фоновых событий обусловлен ураном, торием и другими α -активными элементами как в самой экспериментальной установке, так и в окружающих ее материалах [1]. В частности, для того чтобы в установке для регистрации солнечных нейтрино [2] фоновые события не превышали 1% истинных нейтринных событий, необходимо использовать конструкционные материалы, содержащие меньше 10^{-9} г U^{238} на 1 г вещества*.

Для определения поверхностной α -активности нами применялся простой способ регистрации α -частиц в пропорциональных счетчиках, катод которых изготовлялся из прямоугольных пластин исследуемых металлов.

Внутренние размеры счетчика $30 \times 30 \times 160$ мм. в качестве анода использована вольфрамовая нить диаметром 20 мк, укрепленная в торцовых пробках из оргстекла. Счетчик помещается в разъемный стеклянный баллон с краном для откачки и наполнения и впаянными в стекло выводами (см. рисунок). Для градуировки счетчика в баллоне предусмотрен α -источник Pu^{239} ($E_{\alpha} = 5,15$ Мэв) известной активности, что позволяет наблюдать импульсы, вызванные отдельными α -частицами, и тем самым проверять эффективность детектора. Доступ α -частиц в рабочий объем счетчика осуществляется с помощью вакуумного поворотного устройства через отверстие (диаметром 3,5 мм) в верхней пластине счетчика.

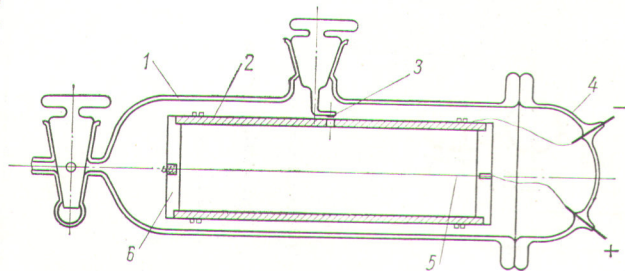
Баллон со счетчиком наполнялся газовой смесью (98% аргона и 2% изобутана) до давления 700 мм рт. ст. Регистрировались импульсы, которые соответствуют энерговыделению в счетчиках, превышающему 1 Мэв. Предполагалось, что все эти импульсы обусловлены α -частицами, вылетающими с поверхности исследуемого материала. Используя формулу, связывающую плотность радиоактивных загрязнений с числом α -частиц, вылетающих с поверхности исследуемого материала [3], мы вычислили содержание U^{238} и Th^{232} , предполагая, что α -активность счетчиков обусловлена присутствием таких загрязнений. Регистрация импульсов осуществлялась посредством записи импульсов на самописце ЭПП-09 аналогично тому,

как это было сделано нами ранее [4]. Полученные результаты приведены в таблице.

Результаты измерения поверхностной α -активности некоторых материалов

Материал	Продолжительность наблюдения, ч	Число α -частиц со 100 см ² в 1 ч	Относительная загрязненность, г/г
Латунь	16	1,43	$4 \cdot 10^{-8}$
Сталь 45	33	0,26	$7 \cdot 10^{-9}$
Сталь У8	29	0,35	$1 \cdot 10^{-8}$
Сталь 3	30	0,31	$9 \cdot 10^{-9}$
Дюраль	4	4,16	$5 \cdot 10^{-7}$
Медь М1	42	0,09	$2 \cdot 10^{-9}$
Нержавеющая сталь	69	0,88	$2 \cdot 10^{-8}$

В четвертой графе таблицы приведено содержание урана и тория (в граммах) в грамме вещества, рассчитанное в предположении, что U^{238} и Th^{232} находятся в равновесии со своими продуктами распада и что Th^{232} в 3 раза больше, чем U^{238} . Результаты измерений указывают на меньшее содержание урана и тория в материалах, чем это можно было ожидать из данных предыдущих экспериментов, которые суммированы в обзоре [5]. Однако не обнаружено никаких методических погрешностей, которые могли бы привести к просчету большого числа α -частиц. Используемый нами метод, по-видимому, является одним из наиболее точных, ошибки из-за неправильного учета краевых эффектов не превышают 20%.



Конструкция пропорционального счетчика:

1 — стеклянный баллон; 2 — счетчик; 3 — α -источник; 4 — притертая крышка; 5 — вольфрамовая нить; 6 — пробка из оргстекла.

* Предполагается, что относительное количество U^{235} , U^{238} , Th^{232} в материалах соответствует их средней распространенности в природе.