

плотность раствора в широких пределах пропорциональна концентрации и постоянна примерно в течение 24 ч, после чего постепенно уменьшалась. При изменении кислотности раствора аммонийноцезиевой соли по HNO_3 от 0,05 до 1 N интенсивность окраски не изменялась. Для различных партий соли при определенной концентрации ее в растворе, взятой по навеске, наблюдалась воспроизводимость значений оптической плотности растворов. Это обстоятельство показало, что аммонийноцезиевая соль, полученная при молярном соотношении цезия и осадителя, равном 4 : 1, всегда имеет определенный состав $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{CeO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и может быть использована для колориметрического определения выхода носителя (цезия).

Для получения аммонийноцезиевой соли добавляли 100 мл водного раствора церимолибдата аммония $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CeO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (3,3802 г соли) к 50 мл водного раствора нитрата цезия (1,0872 г соли). Выпавший светло-желтый осадок центрифугировали, дважды промывали водой, затем метиловым спиртом и сушили на воздухе до постоянного веса.

Для построения калибровочной кривой навеску полученной соли весом 0,2000 г переносили в мерную колбу объемом 100 мл и растворяли в 0,05 N HNO_3 . Для лучшего растворения соли колбу на 2—3 мин опускали в горячую воду. После охлаждения раствор доводили до метки 0,05 N HNO_3 . Аликвоты раствора 5, 10, 15, 20 и 25 мл переносили в мерные колбы объемом 50 мл, разбавляли до метки 0,05 N HNO_3 , колориметрировали на ФЭК с синим светофильтром в 10 мл кювете. Зависимость оптической плотности от концентрации цезия в растворе выражалась графически (калибровочная кривая).

В процессе исследования было выяснено, что церимолибденовая кислота и ее аммонийная соль взаимодействуют не только с цезием, но и с другими элементами, для которых известны долгоживущие изотопы, получающиеся в процессе деления урана, например $\text{Sr}^{90} \rightarrow \text{Y}^{90}$, $\text{Ru}^{106} \rightarrow \text{Rh}^{106}$, $\text{Ce}^{144} \rightarrow \text{Pr}^{144}$.

Очистка цезия от радиоактивных элементов проводилась осаждением гидроокисей циркония и железа, карбоната стронция и перхлората цезия. Согласно данным γ -спектрального анализа Cs^{137} выделялся радиохимически чистым. Кроме того, было установлено, что введение солей железа, циркония, стронция не мешало последующей колориметрии цезия в виде гетерополисоли.

Ниже предлагается методика определения радиоцезия из смеси долгоживущих радиоактивных изотопов

продуктов деления, которая осуществляется следующим образом:

1. В центрифужную пробирку с исходной пробой добавляют 2 мл раствора CsNO_3 (Cs 10 мг/мл), 0,5 мл раствора ZrOCl_2 (Zr 10 мг/мл), 1 мл раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sr 10 мг/мл), три капли фенолфталеина и нейтрализуют 0,1 N NaOH до появления розовой окраски. Осадок отфуговывают. Декантат сливают в другую пробирку. Осадок промывают один раз водой, подщелачивают до розовой окраски по фенолфталеину, и фильтраты объединяют. К раствору добавляют 1 мл 30%-ного раствора Na_2CO_3 и 0,5 мл раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Fe 10 мг/мл), затем нагревают в течение 5 мин на водяной бане. Осадок еще раз отфуговывают, фильтрат сливают в стакан объемом 50 мл. Осадок дважды промывают. Промывные воды осадка объединяют с фильтратом.

2. Раствор осторожно нейтрализуют HClO_4 до обесцвечивания и прибавляют еще 4 мл HClO_4 . Стакан с раствором нагревают до выделения густых паров хлорной кислоты. После охлаждения содержимое стакана переносят с помощью абсолютного спирта в центрифужную пробирку объемом 10 мл, перемешивают и оставляют на 30 мин. Осадок центрифугируют, трижды промывают абсолютным спиртом при тщательном перемешивании и затем растворяют в 3—4 мл воды.

3. К раствору цезия при перемешивании прибавляют 5 мл шестизамещенной аммонийной соли церимолибденовой кислоты. Осадок центрифугируют и промывают водой, после чего с помощью раствора 0,05 N HNO_3 переливают в мерную колбу емкостью 50 мл.

4. Для растворения осадка колбу с содержимым помещают в горячую воду на 2—3 мин. После охлаждения раствор доводят до метки 0,05 N HNO_3 и колориметрируют. По калибровочной кривой находят количество цезия, т. е. устанавливают выход носителя. Аликвоту раствора просчитывают на γ -сцинтилляционной приставке.

Поступило в Редакцию 26/XI 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Викт. И. Спицын, Н. Б. Михеев. «Атомная энергия», 3, 255 (1957).
2. L. Glendenin, C. Nelson. Radiochemical Studies. The Fission Products, 3, 1642 (1951).
3. T. Hara. Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 635 (1958).
4. L. Backer, G. Gallagner, T. McCatcheon. J. Amer. Chem. Soc., 75, 2493 (1953).
5. G. Barbiéri. Atti Accad. Lincei. (5), 23, 805 (1914).

УДК 541.128.3 :

539.125.5.04

К вопросу об активировании катализаторов нейтронной бомбардировкой

Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова

Ионизирующие излучения существенно влияют на гетерогенно-каталитические процессы. Однако опубликовано еще мало работ, в которых исследовалось бы действие нейтронной бомбардировки на каталитическую активность твердых тел. Скорость дейтериеводородного обмена над предварительно облученной нейтронами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно возрастает [1, 2]. При исследовании разложения закиси азота над катализа-

торами NiO и SnO_2 найдено [3], что облучение тепловыми нейтронами повышает каталитическую активность NiO и понижает каталитическую активность SnO_2 .

В данной работе изучался процесс каталитической дегидратации чистых n -децилового и n -додецилового спиртов и изомеризации продуктов реакции над облученными в ядерном реакторе окисью алюминия и фос-

фатированной окисью алюминия. Катализаторы прокаливались при 400°С и использовались в виде зерен размером 1—2 мм. Они имели следующий состав: первый препарат 99,87% Al₂O₃; 0,11% Fe₂O₃; следы SiO₂; второй препарат 58,54% Al₂O₃; 40,55% P₂O₅.

В ядерном реакторе катализаторы облучались в течение различных промежутков времени медленными нейтронами и γ-лучами, выдерживались определенный срок, после чего с ними проводилась каталитическая реакция. Мощность потока нейтронов составляла ~0,8·10¹³ нейтр/см²·сек. В результате облучения получались радиоактивные изотопы элементов, входящих в состав катализаторов или содержащихся в них примесей. Абсолютная активность облученных катализаторов

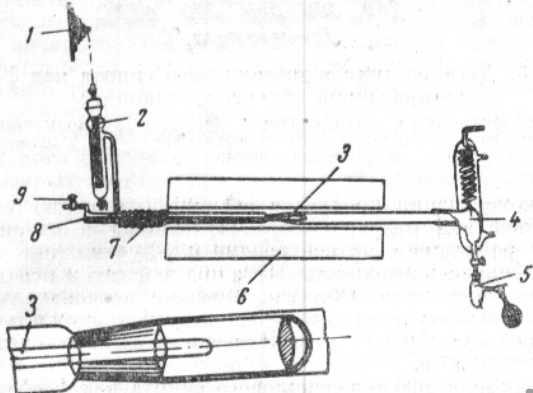


Рис. 1. Установка для изучения гетерогенно-каталитических процессов:

1 — синхронный двигатель с редуктором и набором шкивов; 2 — дозатор; 3 — реактор; 4 — холодильник; 5 — приемник для катализата; 6 — печь; 7 — испаритель; 8 — карман термопары; 9 — край для пропускания инертного газа перед опытом.

определялась на 4π-счетчике. Идентификацию полученных излучателей проводили на β-γ-сцинтилляционном спектрометре со 100-канальным амплитудным анализатором. Под действием нейтронов в окис алюминия образовывались радиоактивные изотопы Fe⁵⁹, Na²⁴ и Si⁶⁴. Алюминий и ксенодод дают в этих условиях лишь короткоживущие изотопы Al²⁸ (T_{1/2} = 2,3 мин) и O¹⁹ (T_{1/2} = 29,5 сек). На третий день после облучения наведенная радиоактивность распределялась следующим образом: Na²⁴ 98%; Fe⁵⁹ 2%; Si⁶⁴ следы. Через месяц оставался один радиоактивный изотоп Fe⁵⁹. При облучении медленными нейтронами фосфатированной окиси алюминия образовались радиоизотопы P³²

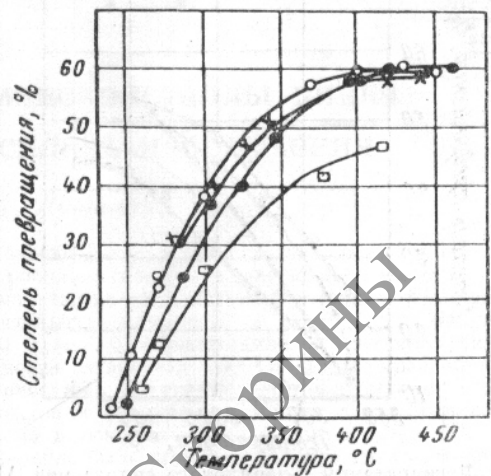


Рис. 2. Дегидратация n-додецилового спирта над Al₂O₃: ○ — необлученный катализатор; ●, ×, □ — Al₂O₃ после облучения в течение 5, 10 и 30 суток соответственно.

и Fe⁵⁹. Абсолютная активность катализатора зависела в основном от P³², так как изотоп Fe⁵⁹ присутствовал в виде незначительной примеси. Общая характеристика использованных катализаторов представлена в таблице.

Реакцию дегидратации спиртов проводили на специальной каталитической установке проточного типа [4]. На рис. 1 приведен общий вид этой установки. Подача жидких веществ с постоянной скоростью осуществлялась прибором, состоящим из синхронного двигателя с редуктором и набором шкивов. Рабочее пространство каталитической трубки обогревалось печью с открытым трубчатым нагревательным элементом и однородным температурным полем. Нужная температура устанавливалась за 5—10 мин. Постоянная температура (с точностью ±0,5°С) поддерживалась в зоне реакции системой косвенного автоматического терморегулирования. Температура в реакторе измерялась хромель-аломелевой термопарой, помещаемой в специальный карман. Продукты реакции поступали в приемник с холодильником, где конденсировался жидкий катализат. Каталитическая трубка и вставной реактор сделаны из кварцевого стекла, остальные части установки — из молибденового стекла.

Степень превращения спиртов определяли методом бромных чисел. Содержание α-изомера в продуктах реакции устанавливали по инфракрасным спектрам.

Характеристика катализаторов, облученных в ядерном реакторе

Катализатор	Время облучения в реакторе, сутки	Абсолютная активность, мюри/г		Время выдержки, сутки	Абсолютная активность катализатора во время опыта, мюри/г
		Na ²⁴ + Fe ⁵⁹	P ³²		
Окись алюминия	5	0,130	—	35	0,001
	10	0,140	—	43	0,002
	30	0,683	—	270	0,002
Фосфатированная окись алюминия	2	Na ²⁴ нет, Fe ⁵⁹ следы	12,9	46	1,9
	30	То же	65,3	37	10,5

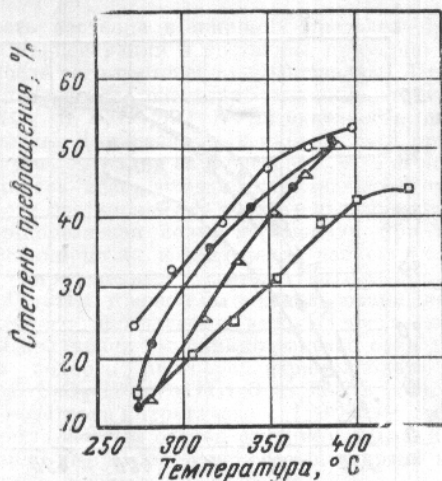


Рис. 3. Дегидратация *n*-децилового спирта над Al_2O_3 :
○ — необлученный катализатор; □, ● — Al_2O_3 , облученная в течение 1 и 5 суток соответственно; △ — Al_2O_3 через 49 дней после прекращения облучения.

Дегидратацию *n*-додецилового спирта изучали в интервале температур 240—450°С; *n*-додеканол подавался в зону реакции с объемной скоростью 0,16 мин⁻¹. Вес катализатора был равен 0,5 г. Как видно из рис. 2, облучение окиси алюминия медленными нейтронами снижает каталитическую активность. Наибольшее понижение каталитической активности наблюдалось у препарата, облученного в течение 30 дней, а затем выдержанного длительное время. Каталитическая активность образцов окиси алюминия, необлученных и облученных в течение 5 и 10 суток, мало различалась, особенно в случае проведения каталитической реакции при высоких температурах.

При дегидратации *n*-децилового спирта выход непредельных углеводородов над облученной в течение 1 и 5 суток окисью алюминия также ниже, чем над необлученным катализатором (рис. 3).

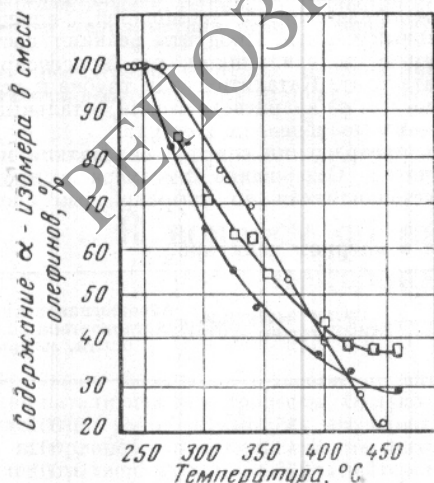


Рис. 4. Изомеризация α -додецена над Al_2O_3 :
○ — необлученный катализатор; ●, □ — Al_2O_3 после облучения в течение 5 и 10 суток соответственно.

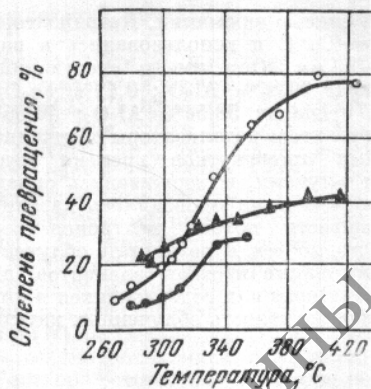


Рис. 5. Дегидратация *n*-додецилового спирта над фосфатированной окисью алюминия:

▲ — необлученный катализатор; ●, ○ — радиоактивный катализатор с удельной активностью 1,9 и 10,5 мкюри/г соответственно.

Изомеризация продуктов реакции (олефинов) усиливается при препаратах, облученными в ядерном реакторе медленными нейтронами и γ -лучами (рис. 4).

Удельная поверхность Al_2O_3 под действием нейтронов не изменяется. Образец, имевший первоначально удельную поверхность 245 м²/г, после облучения в течение пяти суток показал практически ту же самую величину 249 м²/г.

Дегидратацию *n*-додецилового спирта над фосфатированной окисью алюминия проводили в интервале температур 270—400°С при объемной скорости 0,085 мин⁻¹. Вес катализатора был равен 1 г. Облучение фосфатированной окиси алюминия в течение двух суток в ядерном реакторе снижает каталитическую активность (рис. 5).

При облучении в течение одного месяца фосфатированной окиси алюминия медленными нейтронами ее каталитическая активность по сравнению с исходным препаратом возрастает. При 350—400°С степень превращения увеличивается примерно в два раза. Возможно, что возрастание скорости дегидратации *n*-додекана вызвано действием на катализатор β -излучения P^{32} , которое перекрывает отрицательное влияние нейтронов на кристаллическую решетку фосфатированной окиси алюминия.

Можно предположить, что под влиянием медленных нейтронов уменьшается число активных центров в катализаторе, т. е. происходит своеобразное «сглаживание» его поверхности. Под этим подразумевается не только уменьшение числа пространственных дефектов на поверхности катализатора и неравномерностей в распределении зарядов по его объему, но и удаление адсорбированных молекул воды, которые могут играть существенную роль в каталитическом процессе.

Поступило в Редакцию 21/VI 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Кohn, Е. Taylor. J. Phys. Chem., 63, 500 (1959).
2. Е. Taylor, Н. Кohn, G. Moore. Large Radiat. Sources. Ind., 2, 119 (1960).
3. S. Vasukasu, Y. Yukio, M. Shoji. Nature, 183, 388 (1959).
4. А. А. Бalandин и др. «Кинетика и катализ», 2, 626 (1961).