

Радиационная составляющая теплопроводности BeO

λ	$t, ^\circ\text{C}$				расчет по формуле
	1700	1800	1900	2000	
$\lambda_{р. \text{ выч.}}$, ккал/м·ч·°C	1,9	2,2	2,6	2,9	(6)
$\lambda_{р. \text{ эксп.}}$, ккал/м·ч·°C	1,1	1,8	3,1	5,2	(5)
$\frac{\lambda_{р. \text{ выч.}} - \lambda_{р. \text{ эксп.}}}{\lambda_{р. \text{ эксп.}}} \times 100\%$	+ 73%	+ 22%	- 16%	- 44%	—

от закона $\lambda \sim \frac{A}{T+B}$ в области высоких температур (после прохождения минимального значения λ) примерно одного порядка [6], можно использовать известные значения α для других окислов, тем более что для этой оценки не имеет принципиального значения некоторая неточность в выборе величины α .

Известно [7], что «прозрачные» огнеупорные окислы и фарфоры в видимой части спектра имеют $\alpha \approx 10 \div 30 \text{ см}^{-1}$. При оценке минимального вклада от лучистой энергии в общую теплопроводность BeO в интервале 1700—2000° C для определенности будем считать, что коэффициент α постоянен и равен 30 см^{-1} . Даже при этом значении α вычисленный вклад (см. таблицу) $\lambda_{р. \text{ выч.}}$ в общую теплопроводность BeO весьма ощутим, а в случае меньших значений α он был бы еще больше. Это обстоятельство подтверждает предположение об увеличении теплопроводности при высоких температурах за счет радиационной проводимости.

Наблюдается удовлетворительное согласие между оценкой радиационной проводимости $\lambda_{р. \text{ выч.}}$, вычисленной по формуле (6), и величиной $\lambda_{р. \text{ эксп.}}$, полученной обработкой экспериментальных результатов (5). Однако характер изменения $\lambda_{р.}$ с увеличением температуры не соответствует формуле (6), а имеет более резко выраженную экспоненциальную зависимость. Это обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что коэффициент

поглощения не является постоянным, а сильно зависит от температуры.

В заключение автор выражает благодарность В. И. Меркину и В. В. Яковлеву за обсуждение результатов исследования и высказанные ими ценные замечания; Э. П. Ильину, Г. М. Павлову и М. И. Тумбаковой за участие в постановке работы и подготовке эксперимента.

Поступило в Редакцию 12/XII 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ядерные реакторы. Т. 3. М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 48.
2. W. Kingery et al. J. Amer. Ceram. Soc., 37, 107 (1954).
3. S. Carniglia, J. Howe. J. Nucl. Materials, 4, 485 (1961).
4. А. Г. Харламов, «Теплоэнергетика», № 3, 64 (1961).
5. П. О. Грибовский. Горячее литье керамических изделий. М.—Л., Госэнергоиздат, 1961.
6. M. M. Quarrrie. J. Amer. Ceram. Soc., 37, No. 2 (1954).
7. W. Kingery. Property measurements at high temperature. John Wiley and Sons., Inc., N. Y., 1959, p. 93.
8. П. П. Будников, А. А. Звягильский. «Огнеупоры», № 11, 525 (1961).

УДК 546.36.02 :

543.432

Церимоллибдатный метод определения радиоцезия

Викт. И. Спицын, Е. А. Торченкова, Г. Г. Степанова

В связи с необходимостью отделения цезия от других щелочных элементов и аммония анализ радиоцезия длителен и трудоемок. Способы определения радиоцезия в виде гетерополисоединений выгодно отличаются своей специфичностью [1-3]. Однако недостаток таких методов является отсутствие определения выхода носителя. Последующее переведение гетерополисолей цезия в весовую форму CsC1O₄ [2] осложняет ход анализа.

Нами предлагается способ определения радиоцезия, основанный на извлечении цезия церимоллибдатом аммония с колориметрическим определением выхода носителя в виде аммонийноцезиевой соли церимоллибденовой кислоты.

При исследовании взаимодействия цезия с церимоллибденовой кислотой [4] или ее аммонийной солью [5] были получены неизвестные до сих пор соли 2Cs₂O·CeO₂·12MoO₃·11H₂O и (NH₄)₂O·2Cs₂O·CeO₂·

×12MoO₃·8H₂O. Синтез этих солей проводился при различных соотношениях цезия и осадителя. Наиболее полное осаждение цезия церимоллибденовой кислотой наблюдалось при молярном отношении цезия и кислоты, равном 4 : 1. С увеличением содержания гетерополисолей, равно как и также при осаждении цезия из азотнокислых растворов (0,7 N HNO₃) количество выпавшей соли снижалось. Использование церимоллибдата аммония 3(NH₄)₂O·CeO₂·12MoO₃·11H₂O [5] давало более полное осаждение цезия. Наличие избытка осадителя в данном случае уменьшало растворимость аммонийноцезиевой соли. Мы определили растворимость этой соли в пересчете на безводную соль состава (NH₄)₂O·2Cs₂O·CeO₂·12MoO₃, равную 0,17587 г в 100 мл H₂O и 0,19955 г в 100 мл 0,05 N HNO₃.

Раствор аммонийноцезиевой соли церимоллибденовой кислоты окрашен в ярко-желтый цвет. Оптическая

плотность раствора в широких пределах пропорциональна концентрации и постоянно 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 церимоллибдата 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 мм кювете. Зависимость оптической плотности от концентрации цезия в растворе выражалась графически (калибровочная кривая).

В процессе исследования было выяснено, что церимоллибденовая 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} выделяется 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, подщелоченной 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 церимоллибденовой 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. Barbierri. 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 дейтероводородного 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-