

Условия симметрии позволяют уточнить выбор C_{mn} .

По условию инвариантности коэффициенты C'_{mn} , полученные при преобразовании, должны совпадать с коэффициентами C_{mn} , следовательно, должны быть равны все коэффициенты с номерами m' , n' , которые получаются с помощью подстановки M , где

$$M = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Поворачивая координатные оси, получим в новых координатах x' , y' для U опять такое же выражение:

$$U = \sum_{m, n} C'_{mn} \cos \left(\pi m \frac{x'}{h} + \pi n \frac{y'}{h\sqrt{3}} \right).$$

При этом новые коэффициенты можно получить из старых по формуле

$$C'_{mn} = C_{\frac{m-n}{2}, \frac{3m+n}{2}}.$$

Очевидно, равны друг другу также коэффициенты с номерами m'_i , n'_i , которые получаются с помощью степеней подстановки M .

Расчет показывает, что шестая степень M является тождественной подстановкой. Для отдельных частных случаев тождественная подстановка может получиться и с более низкой степенью.

Для построения функций φ_k выберем из выражения (5) такие тригонометрические полиномы, каждый из которых удовлетворяет условиям (1), (2) и (3).

Любую функцию $U(x, y)$, обладающую этими свойствами, можно разложить по этим полиномам.

Так как функция U на дуге S должна обращаться в нуль вместе со своей нормальной производной, то все φ_k выберем со множителем f^2 :

$$f \equiv \left[\cos 2\pi \frac{x}{h} + \cos \pi \left(\frac{x}{h} + \sqrt{3} \frac{y}{h} \right) + \right.$$

$$\left. + \cos \pi \left(\frac{x}{h} - \sqrt{3} \frac{y}{h} \right) \right] + b \left[\cos \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{y}{h} + \right. \\ \left. + \cos \pi \left(\frac{x}{h} - \frac{y}{h\sqrt{3}} \right) + \cos \pi \left(\frac{x}{h} + \frac{y}{h\sqrt{3}} \right) \right] + \\ + c \left[\cos \pi \left(2 \frac{x}{h} + \frac{2y}{h\sqrt{3}} \right) + \cos \pi \left(\frac{2x}{h} - \frac{2y}{h\sqrt{3}} \right) + \right. \\ \left. + \cos \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \frac{y}{h} \right] + d \Big\}^2,$$

где коэффициенты b , c и d выбираются с таким расчетом, чтобы кривая $f=0$ в 36 точках (т. е. при $\theta = \frac{2k+1}{36}\pi$) совпадала с окружностью (как

показали расчеты, радиус истинной окружности для $0 < a < 0,9h$ с точностью до 0,0001%).

В качестве φ_0 возьмем функцию f^2 . Из системы (4) определяются коэффициенты a_k , а затем находятся и компоненты напряжения X_x , X_y , Y_y .

Что касается компонента Z_z , то он находится по формуле

$$Z_z = \sigma (X_x + Y_y) - (1 - 2\nu) \sqrt{T} + EC,$$

где C вычисляется из условия $\iint_D Z_z dx dy = 0$.

(Остальные обозначения приведены в книге Мусхелишвили «Некоторые основные задачи математической теории упругости».)

Таким образом, $Z_z = \sigma (X_x + Y_y) - (1 - 2\nu) \sqrt{T} + \frac{1 - 2\nu}{S_D} \sqrt{\iint_D T dx dy}$ (S_D — площадь области D).

Расчеты изложенным выше методом производились на вычислительной машине.

В заключение авторы выражают благодарность Е. А. Старченко и С. Г. Злобиной за помощь в проведении расчетов.

Поступило в редакцию 3 III 1958 г.

Получение кристаллов U_2O_5 и изучение их структуры

Б. Ходура, Г. Ландсперский, В. Махачек, Я. Малы

(Институт ядерной физики ЧСАН, Прага)

Размеры частиц суспензии окислов урана в обычной или тяжелой воде, применяемой в качестве ядерного горючего гомогенных реакторов, ограничены средней длиной свободного пробега продуктов деления, которая в среде данного окисла составляет 10—15 мк [1], и тем, что при увеличении общей поверхности с уменьшением размеров частиц возрастает адсорбция и гидратация [2]. Поэтому желательно, чтобы размеры частиц не превышали 10 мк, тогда из них удаляются практически все продукты деления [3].

При прокаливании нитрата уранила, диураната аммония и перекиси урана при повышенной температуре образуется аморфный окисел UO_3 , устойчивый только до 450° С [4]. При нагревании между 520 и 610° С образуется твердый раствор приблизительноного состава $UO_{2.9}$ [5]. Для получения чистого U_2O_5 рекомендуется [6] разлагать диуранат аммония при температурах 745—946° С и перекись урана при 811—946° С. Окисел урана состава $UO_{2.84}$, а также монокристаллы-двойники были получены после прокаливании при 1100—1500° С [7].

Нами изучалось влияние исходного соединения урана и условий его осаждения, температуры и времени термического разложения на величину и состав частиц U_3O_8 .

Исходными веществами для получения U_3O_8 служили нитрат уранила, диуранат аммония и перекись урана. Осаждение двух последних соединений производилось из растворов нитрата уранила различной концентрации при разных условиях, но это не оказало существенного влияния на величину частиц, которая не превышала 0,1 мк. Для получения U_3O_8 эти соли урана были подвергнуты термическому разложению (навески от 5 до 100—200 г и в фарфоровом тигле или чашке) в течение 5 час. при 900° и 1100° С. Так как полученные при этом кристаллы были слишком малы, время отжига при 1100° С было увеличено до 48 час., а затем до 7 дней. Перед исследованием окислы, состоявшие из спекшихся мелких кристалликов, растирались в агатовой ступке в порошок с размером частиц меньше 0,1 мк.

Для точного рентгенографического определения величины кристалла важно, чтобы образец состоял из кристаллов, имеющих величину одного порядка. Поэтому препараты подвергались седиментации в воде. 5 г каждого препарата разделялись на 5 фракций с разным временем седиментации: 10 сек., 2 мин., 30 мин. и 24 часа. Это соответствовало при высоте столбца суспензии около 5 см размерам частиц 30, 10, 5—6, 1—2 мк, а в последней фракции—десятым долям микрона. Каждая фракция промывалась водой 5 раз и повторно отстаивалась, а более тонкая суспензия над осадком присоединялась к следующей фракции. Более 50 вес.%, а в некоторых случаях даже 88 вес.% осталось в первой фракции. Первые две фракции составляли 70—95 вес.%. Микроскопическое исследование производилось без особой подготовки образцов. Для улучшения изображения отражающих граней отдельных кристаллов использовалось косое освещение.

Слепки для электронного микроскопа приготавливались путем размешивания растертого окисла в воде и нанесения одной капли полученной суспензии на предварительно приготовленную формваровую пленку. После высыхания слепков фотографировался обычно при наименьшем увеличении (2500±100).

Величина кристаллов проверялась также рентгенографическим методом [8].

Рентгенограммы снимались методом обратной съемки на излучении $Cu-K_{\alpha}$ при 30 кВ и 25 ма. Расстояние от пленки до образца—30 мм, время экспозиции 1 час.

Все препараты, полученные при 850—900° С, под микроскопом имели вид спеченных мелких кристаллов величиной не более 0,5 мк. Величина частиц колебалась в пределах 30—150 мк. Эти очень хрупкие частицы при тщательном растирании легко распадались на более мелкие, величиной порядка десятых долей микрона. Они имели шероховатую плохо отражающую поверхность зеленовато-коричневого до серовато-коричневого цвета. Окислы, полученные при 1100° С, были серого цвета с синим оттенком. Величина частиц доходила до 150 мк, в отдельных случаях даже до 200—250 мк. С увеличением времени отжига кристаллы становились более крупными, с большими отражающими гранями, а отдельные частицы более компактными.

Результаты микроскопических измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Размеры кристаллов по данным микроскопического анализа ($\times 400$) (в микронах)

Режим прокаливания	$(NH_4)_2 U_2O_7$	UO_4	$UO_2 (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
5 час. при 900°С	0,5	0,5	0,5
5 час. при 1100°С	0,5— —0,8	1	1
48 час. при 1100°С	1	2—3	5
7 дней при 1100°С	1	10	13—20

Из табл. 1 видно, что при одинаковых условиях получения наибольшие кристаллы U_3O_8 образуются из нитрата уранила, средние—из перекиси урана и самые маленькие—из диураната аммония (см. рис. 1—3).

Пример микроскопического измерения частиц окислов и распределения их по фракциям приведен в табл. 2.

Таблица 2

Размеры частиц и их распределение во фракциях по данным микроскопического анализа*)

Фракция	$(NH_4)_2 U_2O_7$		UO_4		$UO_2 (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	
	%	мк	%	мк	%	мк
1	88,2	20—30	81,8	25—30	74,6	20—30
2	5,4	10—18	8,8	12—18	10,4	12—20
3	4,4	4—8	7,6	5—8	10,2	7—10
4	1,0	1—3	1,0	1—3	3,2	1—3
5	0,4	0,5	0,4	0,5— —0,7	1,0	1
Отходы	0,6	—	0,4	—	0,6	—

*) Исходное вещество прокаливалось 48 час. при 1100°С.

В других препаратах было аналогичное разделение на отдельные фракции (рис. 4—8).

Снимки препаратов в электронном микроскопе не были достаточно наглядными, так как они давали только контуры частиц, поэтому нельзя было судить о величине кристаллов, образующих частицы. Кроме того, при бомбардировке электронами частицы размером больше 10 мк сильно нагревались и прожигали тонкую пленку слепка.

Рентгенографическое исследование отдельных фракций (рис. 9—12) отчетливо показало последовательное уменьшение размеров кристалликов, образующих частицы. В первой фракции этого окисла была определена средняя длина ребра куба $\bar{a}=46$ мк,

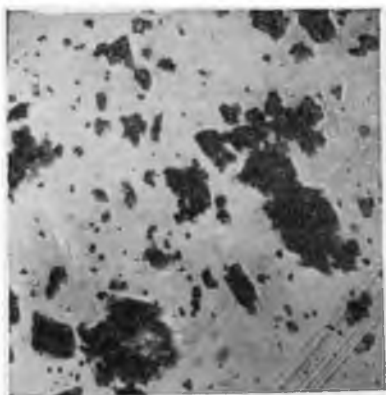


Рис. 1.

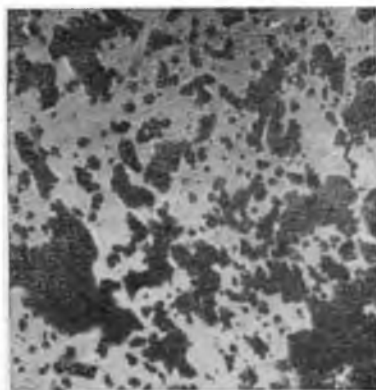


Рис. 2.



Рис. 3.

Рис. 1—3 Кристаллы U_3O_8 из диураната аммония, перекиси урана и нитрата уранила, прокаленных при $1100^\circ C$ в течение 48 час. ($\times 400$).

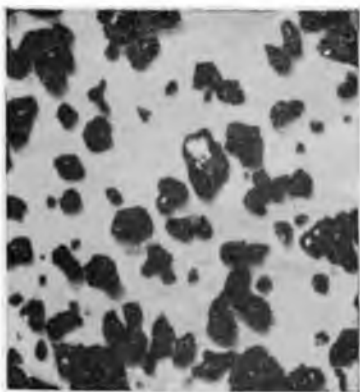


Рис. 4.

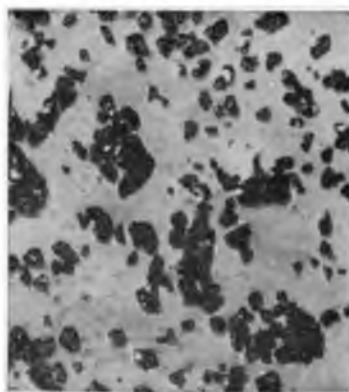


Рис. 5.

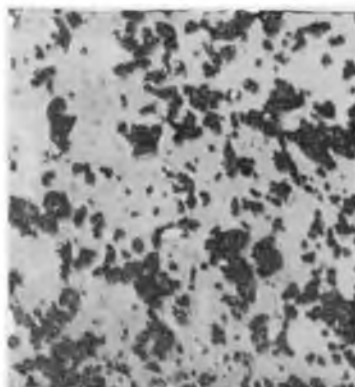


Рис. 6.

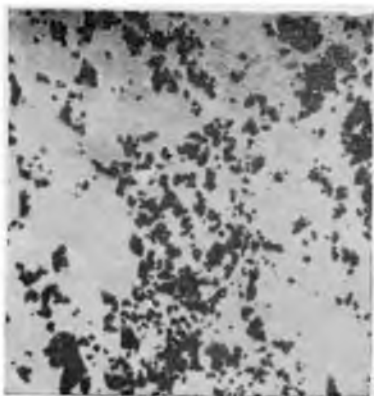


Рис. 7.

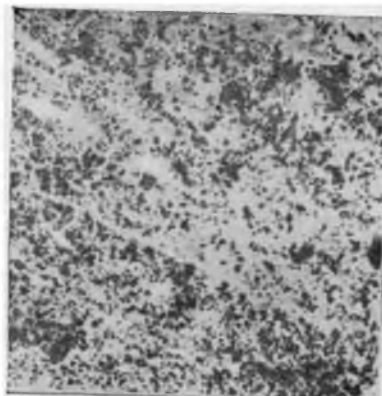


Рис. 8.

Рис. 4—8. Кристаллы U_3O_8 1—5-й фракций из нитрата уранила, прокалившегося 7 дней при $1100^\circ C$.



Рис. 9.



Рис. 10.



Рис. 11.

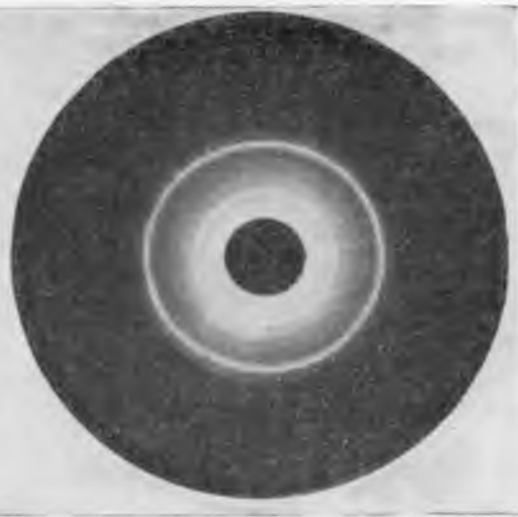


Рис. 12.

Рис. 9—12. Рентгенограммы 1—4-й фракций U_3O_8 из нитрата уранила, прокаливавшего 7 дней при 1100°C (см. рис. 4—7).

что соответствует среднему диаметру шара $d=58$ мк. Эти значения хорошо согласуются с размерами частиц, найденными при помощи микроскопа (в данной фракции они равны 40—70 мк). Очевидно, частицы можно считать почти монокристалльными. Однако кристаллики имеют в значительной степени неправильную форму и только некоторые из них — вид призмы.

В табл. 3 для сравнения приведены результаты измерения величины частиц (кристаллов).

До 1951 г. считалось, что U_3O_8 имеет ромбическую решетку с параметрами: $a=3,95$ — $3,98$ кХ, $b=6,70$ — $6,72$ кХ, $c=4,13$ — $4,14$ кХ [8].

Таблица 3

Сравнительные результаты микроскопических и рентгенографических измерений (в микронах)

Фракция	$(NH_4)_2 U_2O_7$		UO_4		$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	
	част- тицы	кри- сталлы	частицы	кри- сталлы	част- тицы	кри- сталлы
1	30—80	5	40—70	50	30—40	40
2	8—15	1—5	10—20	25	13—18	20
3	3—7	1—5	5—10	10	5—10	5—10
4	1—2	1—5	1,5—3	1—5	2—4	1—5
5	0,2	—	0,2—0,5	—	2—3	1—5

В 1951 г. в работе [9] по снимку вращающегося кристалла, который можно было ориентировать на гониометре Вейсберга только вдоль оси c , были высказаны предположения, что существуют две гексагональные структуры U_3O_8 с $a'=3,93$ кХ, $a''=3,86$ кХ и $c=4,14$ кХ. В работе [7] высказано сомнение в существовании двух гексагональных ячеек. В работе [10] описана тригональная структура U_3O_8 , устойчивая выше 400° С, с параметрами: $a=6,801 \pm 0,001$ кХ, $c=4,128 \pm 0,001$ кХ. Кроме того, в более ранних работах указывалось, что некоторые дифракционные линии можно было бы объяснить только существованием многократной ячейки (8).

Из приготовленных препаратов было выбрано свыше 70 монокристаллов размерами приблизительно $30 \times 50 \times 80$ — 100 мк. После предварительного исследования при помощи лауэграмм в них были отобраны 6 самых лучших, а затем сняты рентгенограммы

вращения вокруг осей a , b , c и вокруг осей, отклоненных от осей a и b на 30° . Снимки были сделаны на $Cu-K\alpha$ -излучении с Ni фильтром на монохроматоре при 35 кэ и 30 ма с экспозицией 10—40 час.

По предварительной оценке рентгенограмм, параметры ячейки при вращении вокруг осей a и b соответственно равны: $a=3,967$ кХ, $b=6,71$ кХ, $c=4,14$ кХ; параметры ячейки при вращении вокруг осей, отклоненных от a и b на 30° , равны: $a'=3,889$ кХ, $b'=6,825$ кХ, $c=4,14$ кХ. Теоретические значения, вычисленные из первой ячейки для этого направления вращения, составляют: $a'_{теор}=3,897$ кХ, $b'_{теор}=6,831$ кХ. Отсюда следует, что исследуемые кристаллы имеют не гексагональную структуру, как полагают некоторые авторы [9] а ромбическую. Кроме того, на рентгенограммах вращения вокруг оси a и оси, отклоненной от оси b на 30° , видны слабые слоевые линии, указывающие на тройную периодичность с расстоянием $3a$. А на рентгенограмме вращения вокруг оси c была найдена слабая двойная периодичность с расстоянием $2c$.

Данные об этой сверхструктуре будут предметом более подробного сообщения.

Поступило в редакцию 24 III 1958 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Went, H. de Bruyn, Nucleonics 12, No. 9, 16 (1954).
2. H. de Bruyn et al. The Design of a Small Scale Prototype of a Homogeneous Power Reactor Fuelled with a Uranium Oxide. Suspension (доклад № 936, представленный Голландией на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955).
3. R. Wolfgang, J. Inorg. Nuclear Chem. 2, 180 (1956).
4. Актиниды. Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. Изд. ИИЛ, 1955.
5. A. Boullé, M. Dominé—Bergès. C.R. Acad. Sci. Paris 227, 1365 (1948).
6. C. Duval, C. R. Acad. Sci. Paris 227, 679 (1948).
7. H. R. Hoekstra et al. J. Phys. Chem. 59, 136 (1955).
8. Б. Я. Пинес. Лекции по структурному анализу. 2-е изд. Изд. Харьковского университета, 1957, стр. 300.
9. J. H. Milne. Amer. Mineralog. 36, 415 (1951).
10. S. Siegel. Acta Cryst. 8, 617 (1955).

Отделение индикаторных количеств лантаноидов от плутония с применением фторида кальция

П. М. Арон

Введение

Для осаждения редкоземельных элементов, образующихся при делении Pu^{239} , был применен фторид кальция. Использование для этой цели фтори-

дов лантаноидов исключалось, так как это могло привести к искажению результатов последующего масс-спектрометрического анализа лантаноидов.

Соосаждение с CaF_2 проводилось в присутствии оксинитрата серебра.