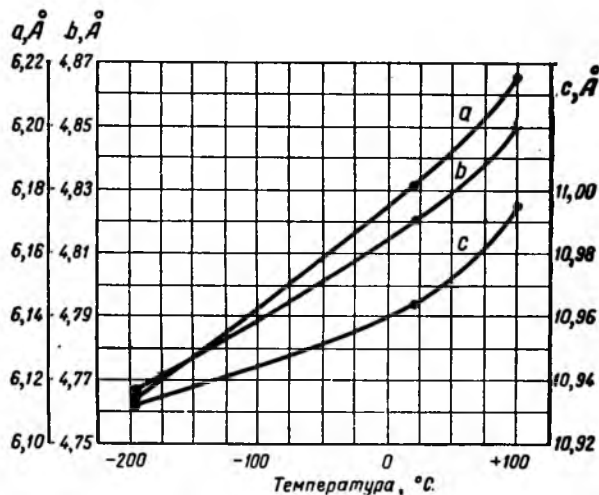




Изменение параметров решетки α-плутония в зависимости от температуры.

пендикулярных направлений и средний коэффициент расширения $\alpha_{\text{ср}}$ в исследуемых интервалах температур; указана также средняя квадратичная ошибка определений.

Следует отметить, что имеется удовлетворительное соответствие полученных результатов с опубликованными данными как для среднего коэффициента расширения в интервале от -196 до $+100^\circ\text{C}$, так и для коэффициентов расширения по различным направлениям в интервале 20 — 100°C . Некоторое расхождение можно объяснить небольшим отличием в параметрах решеток исследуемых образцов, а также сравнительно малым интервалом температур (особенно от 20 до 100°C), обусловленным фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$ при 122°C .

Поступило в Редакцию 9/III 1959 г.

ЛИТЕРАТУРА

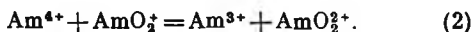
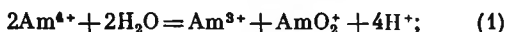
1. W. Zachariasen, F. Ellinger. J. Chem. Phys., 27, No. 3, 811 (1957).
2. E. Cramer, L. Hawes, F. Schonfeld. Progr. Nucl. Energy, 1 (V), 373 (1956).
3. A. Coffinberry, F. Schonfeld, F. Ellinger, E. Cramer, W. Miner, R. Elliott, V. Struëbing. The Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys. Доклад № 1046, представленный США на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958).

Диспропорционирование Am (IV)

А. А. Зайцев, В. Н. Косяков, А. Г. Рыков, Ю. П. Соболев, Г. Н. Яковлев

В настоящее время синтезировано несколько безводных соединений Am (IV), которые вполне устойчивы и могут быть получены сравнительно легко [1, 2]. Однако в водных растворах Am (IV) до сих пор не обнаружен. Его неустойчивость объясняется высоким значением окислительно-восстановительного потенциала ($2,4$ в) пары Am (III) и Am (IV) [3], поэтому обычно полагают [4—6], что Am (IV) должен восстанавливаться до Am (III) водой.

При исследовании механизма реакции диспропорционирования Am (V) наблюдаемое отношение выходов Am (VI) и Am (III) можно объяснить, если предположить, что параллельно диспропорционированию Am (V) идет одна из следующих реакций [7]:



Скорость реакции (1) должна зависеть от концентрации ионов водорода и возрастать с уменьшением кислотности раствора. Реакция (2) должна протекать с большой скоростью, не зависящей от концентрации ионов водорода.

В настоящем сообщении представлены результаты предварительных исследований, подтверждающие наличие реакций (1) и (2).

Экспериментальная часть. Двуокись америция готовилась прокаливанием оксалата Am (III) при 600°C . Серноокислые растворы готовились из

перегнанной серной кислоты. Концентрация кислоты определялась титрованием.

Двуокись америция растворялась в $0,5$; $1,0$ и $2,0$ М серной кислоте при комнатной температуре и в $4,0$ и $6,0$ М серной кислоте при нагревании на водяной бане. Растворение длилось 10 — 15 мин. После центрифугирования раствор анализировался на содержание различных валентных состояний америция. Время между отделением раствора и началом измерений составляло 10 — 20 мин. Концентрации Am (III), Am (V) и Am (VI) определялись спектрофотометрически на кварцевом спектрофотометре СФ-4. Для этого были предварительно изучены спектры поглощения Am (III), Am (V) и Am (VI) в исследуемых растворах серной кислоты. Для спектрофотометрических измерений использовались герметичные цилиндрические кюветы длиной 2 см. Общая концентрация америция определялась радиометрически по α -излучению Am^{241} на щелочной камере с коэффициентом счета $4,85 \cdot 10^{-4}$.

Результаты и их обсуждение. Составы растворов, полученных после растворения двуокиси америция в серной кислоте различной концентрации, приведены в таблице.

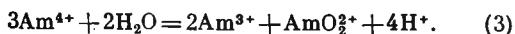
Как видно из таблицы, после растворения двуокиси америция в растворе наряду с Am (III) обнаруживаются заметные количества Am (VI), а Am (V) практически отсутствует. Появление валентных состояний выше $+4$ свидетельствует о наличии реакции диспропорционирования Am (IV) (реакция (1)).

Диспропорционирование Am (IV) в серной кислоте

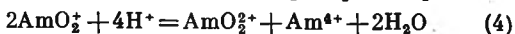
Концентрация кислоты, М	Общая концентрация америция в растворе, мМ	Состав раствора, %			Вероятность реакции, %	
		Am (III)	Am (VI)	Am (V)	диспропорционирования Am (IV)	восстановления Am (IV)
6,0*	29,4	87,7	11,7	0,6	36	64
4,0*	16,9	80,7	18,9	0,4	57	43
2,0	10,3	75,7	24,3	0,0	73	27
1,0	5,7	68,1	30,1	1,8	96	4

* Двуокись америция растворялась при нагревании на водяной бане.

Отсутствие же в растворе Am (V), являющегося одним из продуктов этой реакции, и образование Am (VI) в 1,0 и 2,0 М серной кислоте можно объяснить только наличием реакции (2), поскольку диспропорционированием Am (V) в этой среде можно пренебречь [8]. Следовательно, в данном случае имеют место обе реакции, причем вторая идет практически до конца и, по-видимому, с очень большой скоростью. Суммарную реакцию диспропорционирования Am (IV) можно записать следующим образом:



В 4,0 и 6,0 М серной кислоте Am (V) может исчезать также в результате диспропорционирования



Однако и в этом случае суммарная реакция останется без изменения.

Отсюда следует, что при растворении двуокиси америция, кроме реакции восстановления Am (IV), имеет место реакция (3). Исполняя уравнение суммарной реакции (3), по выходам Am (III) и Am (VI) вычислили выходы реакции диспропорционирования и восстановления Am (IV). Полученные результаты приведены в двух последних столбцах таблицы. Как видно, с уменьшением кислотности выход реакции (3) увеличивается и в слабых растворах эта реакция становится преобладающей. Это свидетельствует о том, что скорость суммарной реакции (3) определяется скоростью реакции (1), которая зависит от концентрации ионов водорода. Однако константа скорости реакции (1) должна быть большой, поскольку диспропорционирование Am (IV) заметно даже в 6,0 М серной кислоте.

Для окончательного доказательства существования реакции (2) были поставлены эксперименты, в которых двуокись америция растворялась в 0,5 М серной кислоте, содержащей известное количество Am (V). Когда исходное количество Am (V) было примерно в два раза меньше количества растворенного Am (IV), Am (V) после растворения двуокиси практически отсутствовал. Очевидно, исходный

Am (V) очень быстро взаимодействовал с Am (IV) по реакции (2), а оставшийся Am (IV) частично диспропорционировал по реакции (3) и восстановился. Выходы этих реакций составили: реакции (2)—37%; реакции (3)—52%; реакции восстановления Am (IV) равны 11%.

В опыте, где исходное количество Am (V) превышало количество растворенного Am (IV) примерно в два раза, вероятности реакций вычисляли, исходя из предположения, что уменьшение концентрации Am (V) в растворе обусловлено только реакцией (2). При этом вероятность реакции (2) составила 77%, реакции (3)—10%, реакции восстановления Am (IV)—13%. Поскольку эксперименты проводились с Am²⁴¹, параллельно описанным реакциям происходило радиолитическое восстановление Am (IV) и Am (VI). С момента отделения раствора до начала измерений проходило 10—20 мин, за которые Am (VI) мог частично восстановиться продуктами радиолиза до Am (V). Незначительное количество Am (V), наблюдаемое в растворе, по-видимому, обусловлено именно таким восстановлением. Допуская это, можно установить количество восстановившегося Am (VI) к моменту измерений. Как видно из таблицы (третий столбец справа), эта поправка незначительна. В процессе растворения двуокиси происходит также радиолитическое восстановление Am (IV), которое нельзя не учитывать, поэтому полученный процент выхода реакции восстановления представляет суммарный результат восстановления водой и продуктами радиолиза. Однако учесть количественно вклад радиолитического восстановления не представлялось возможным, так как до самого момента разделения фаз присутствовала двуокись америция, количество америция в которой обычно в несколько раз превышало количество америция в растворе. Выход реакции восстановления Am (IV) в 0,5 и 1,0 М серной кислоте можно почти целиком отнести за счет радиолиза. Уверенно говорить о восстановлении Am (IV) водой можно только в случае растворения двуокиси при нагревании.

Кинетическое исследование реакций (1) и (2) вследствие их большой скорости весьма затруднительно. Тем не менее полученные результаты дают основание полагать, что отсутствие Am (IV) в умереннокислых водных растворах обусловлено преимущественно реакциями (1) и (2).

Поступило в Редакцию 17/XI 1958 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Perlman, K. Street. The Actinide Elements. Chapter 14, N.N.E.S. div. IV, Vol. 14-A. McGraw-Hill Co., New York, 1954.
2. L. Asprey. J. Amer. Chem. Soc., 76, 2016 (1954).
3. L. Eyring, H. Lohr, B. Cunningham. J. Amer. Chem. Soc., 74, 1186 (1952).
4. S. Stephanon, L. Asprey, R. Penneman. US ASC-925 (1950).
5. G. Hall, P. Herniman. J. Chem. Soc., 2214 (1954).
6. G. Hall, T. Matkin. J. Inorg. and Nucl. Chem., 4, 296 (1957).
7. Г. Н. Яковлев, В. Н. Косяков

Исследования в области геологии, химии и металлургии. Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. (Женева, 1955). Изд-во АН СССР, 1955, стр. 237.

8. Г. Н. Яковлев, А. А. Зайцев, В. Н. Косяков, А. Г. Рыков, Ю. П. Со-

болев. Исследование некоторых окислительно-восстановительных реакций америция. Тр. Всесоюзной научно-техн. конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Сб. «Изотопы и излучения в химии». Изд-во АН СССР, 1958, стр. 326.

Спектр нейтронов Po- α -О-источника

А. Г. Хабахпаев

Изотоп кислорода O^{18} имеет большое сечение (α, n)-реакции. Выход нейтронов на толстой мишени из чистого изотопа O^{18} составляет 31 нейтрон на 10^6 α -частиц с энергией 5,3 Мэв [1]. В настоящей работе был измерен энергетический спектр Po- α -О-источника.

Источником являлся азотнокислый раствор полония, приготовленный на воде, обогащенной изотопом O^{18} до 24%. В тонкостенный контейнер из нержавеющей стали с внутренним диаметром 8 мм заливало 2,3 см³ раствора, содержащего 1,38 кюри полония. Интенсивность нейтронного источника измерялась на «длинном счетчике» [2] путем сравнения с Pu- α -Ве-эталоном и составляла $2,3 \cdot 10^3$ сек⁻¹. Выход нейтронов на толстой мишени O^{18} , вычисленный по данным этого источника, оказался равным 30,7 нейтрона на 10^6 α -частиц.

Для измерения энергетического спектра Po- α -О-источника использовался сцинтилляционный спектрометр быстрых нейтронов с высокой эффективностью¹. Блок-схема установки показана на рис. 1.

Принцип действия спектрометра основан на измерении энергетического спектра протонов отдачи, сопровождающихся рассеянными нейтронами с определенной энергией. При этом энергия первичного нейтрона может быть определена как сумма энергий протона отдачи и рассеянного нейтрона. Для выделения рассеянных нейтронов с определенной энергией применена амплитудно-временная селекция. Схема задержанных совпадений ($\tau = 5,5 \cdot 10^{-9}$ сек, задержка— $1,9 \cdot 10^{-8}$ сек, пролетное расстояние—11,5 см) выделяет по времени пролета рассеянные нейтроны с энергией от 120 до 380 кэв. Селектор импульсов во втором канале и схема медленных совпадений позволяют сузить интервал энергий рассеянных нейтронов, регистрируемых спектрометром, уменьшить примерно в 10 раз число случайных совпадений, а также исключить регистрацию одиночных импульсов. Одиночные импульсы с очень большой амплитудой, вызванные γ -квантами и космическими частицами, могут пройти через схему быстрых совпадений, так как она имеет чувствительность ~ 100 кэв (для протонов). Энергия рассеянных нейтронов, регистрируемых спектрометром с селектором импульсов и схемой медленных совпадений, равна 260 ± 80 кэв.

Амплитудное распределение импульсов протонов отдачи снималось на анализаторе АИ-50. Для

перехода к энергетическому спектру протонов отдачи использовались данные, приведенные в работе [3]. Калибровка спектрометра производилась по максимуму с энергией 4,85 Мэв в спектре Po- α -Ве-источника. Разрешающая способность спектрометра составляет 10% для нейтронов с энергией 3 Мэв.

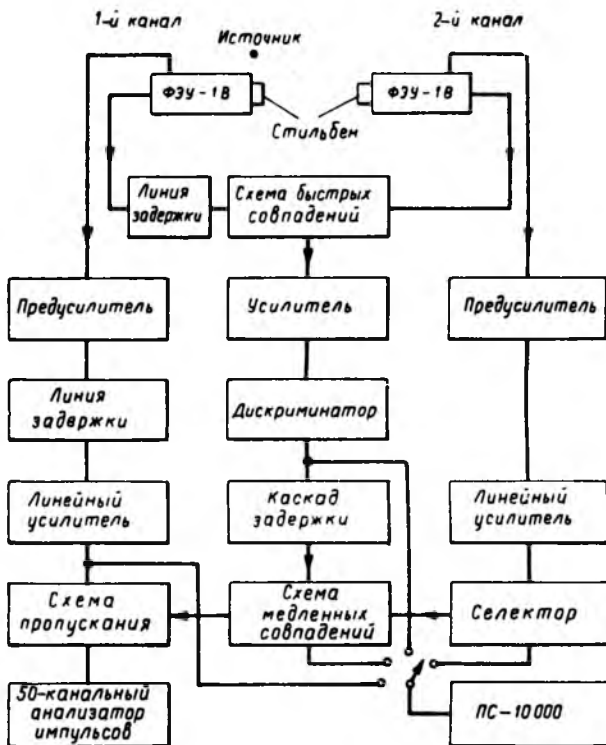


Рис. 1. Блок-схема сцинтилляционного спектрометра быстрых нейтронов.

Зависимость эффективности спектрометра от энергии нейтронов может быть выражена аналитически, если во втором канале используется кристалл с большим диаметром и расстояние источник—первый кристалл не слишком мало. Для случая, когда оба сцинтиллятора имеют примерно одинаковые размеры и источник устанавливается вплотную

¹ Подробно спектрометр будет описан в отдельной статье.