

РАДИОЛИЗ ГАММА-ЛУЧАМИ И ПРОТОНАМИ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОННЫХ СОЛЕЙ СО СЛОЖНЫМ АНИОНОМ

А. Н. ОБЛИВАНЦЕВ, В. М. ЛЫХИН, В. В. БОЛДЫРЕВ, Л. П. ЕРЕМИН,
В. Ф. КОМАРОВ

(Представлена научным семинаром сектора радиационно-химического анализа
НИИ ЯФ)

Исследования радиационно-химических реакций в конденсированных средах (реакции в растворах, органических соединениях) показывают, что их протекание в значительной мере связано с эффектом клетки и неоднородностью выделения энергии излучения в облучаемой среде, наличием так называемых трековых эффектов, то есть больших областей ионизации, образующихся по пути прохождения частицы с большой энергией через вещество.

Химические превращения в твердых телах с ионной структурой изучены в этом направлении недостаточно и касаются в основном нитратов щелочных и щелочноземельных металлов, для которых показано, что их чувствительность к гамма-облучению уменьшается с уменьшением атомного веса катионов. Для объяснения такого различия в радиационно-химической устойчивости Хенниг, Лиз и Матесон [1], а затем Каннингхэм и Хилл [2], Баберкин [3] вводят и применяют эмпирический параметр, так называемый «свободный объем» кристалла, определяемый как разность между объемом кристалла и суммой объемов составляющих его ионов. Оказалось, что выход радиолиза уменьшается параллельно с уменьшением свободного объема. Аналогичные результаты получены при изучении радиационной устойчивости броматов щелочных металлов [4].

Наличие такой корреляции в случае нитратов и броматов показывает, что размеры «клетки» из окружающих ионов влияют на их радиационно-химическую устойчивость.

Имеются также экспериментальные данные по радиационно-химическому разложению нитратов щелочных металлов заряженными частицами [5—7]. При этом [5] указывается на необходимость учета трековых эффектов на радиолиз, приписывается существенное значение термическим эффектам в треке.

Если учесть, что изложенные выше закономерности получены для небольшого класса соединений, причем для соединений, разлагающихся с неполным разрушением аниона, то получение новых данных по радиационно-химической устойчивости других классов неорганических соединений и применение различных видов излучения становятся необходимыми и могут дать ответ на вопрос, не является ли найденная зависимость между выходом радиолиза и величиной свободного объема случайной, а также позволят проверить правильность гипотезы о значении термических эффектов в треке при химических превращениях в твердых телах.

В работе излагаются полученные нами результаты по радиационно-химической устойчивости азидов и перхлоратов щелочных металлов под действием γ -излучения, а также нитратов, азидов и перхлоратов щелочных металлов при облучении их протонами с энергией 4,7 Мэв. Оценка устойчивости проводилась по накоплению продуктов радиолиза с дозой, определяемых химическим анализом, и рассчитанному по нему начальному радиационно-химическому выходу.

Экспериментальная часть

Облучение образцов. Для гамма-облучения использовалась изотопная кобальтовая установка. Облучение протонами проводили на выведенном из циклотрона в атмосферу пучке частиц. При сравнении радиационной устойчивости соединений под действием различных видов излучения важное значение имеет правильность оценки поглощенной дозы и выражение полученных экспериментальных данных в сопоставимых поглощенных дозах. Нами поглощенная доза γ -облучения для каждой соли (эв/г) находилась умножением показаний ферро-сульфатного дозиметра на отношение электронных плотностей соли к электронной плотности дозиметрического раствора. В отдельных случаях для пересчета использовалось отношение массовых коэффициентов ослабления. Поглощенную дозу заряженных частиц определяли расчетным путем по известной плотности потока частиц и линейной потере энергии, рассчитываемой по формуле Бете-Блоха [8].

Мощность дозы при γ -облучении $2,9 \cdot 10^{16}$ эв/мл. сек, при облучении протонами — $(0,5—1,5) \times 10^{19}$ эв/г. сек. Во всех случаях разогрев образцов не превышал на 20°C температуру окружающей среды.

Радиолиз азидов. На примере азиды натрия известно [9], что азиды щелочных металлов разлагаются с полным разрушением аниона и образованием металла и азота. Исходя из этого, облученные азиды анализировались после растворения в воде на свободный металл и оставшийся не разложенный азид-ион. Количество металла определялось нейтрализацией полученного раствора 0,1 M HNO₃, азид-ион определялся по методу Майриха [10] титрованием азотнокислым серебром.

Анализы показали, что степень устойчивости азидов к облучению уменьшается от натрия к цезию. Следует отметить, что не было совпадений, особенно для азидов рубидия и цезия, в результатах, полученных по азид-иону и по свободному металлу, что связано, вероятно, с вторичными реакциями продуктов радиолиза с компонентами воздуха, на что указывает и обнаруженный нами нитрит-ион в облученном азиде [11].

Радиолиз перхлоратов. Химический анализ облученных перхлоратов калия, рубидия и цезия показал, что эти соединения разлагаются в основном с образованием хлорида, хлората и кислорода, а также небольших количеств гипохлорита и хлорита [12]. Анализы показали, что устойчивость перхлоратов к облучению уменьшается от калия к цезию и что при облучении протонами это различие уменьшается.

Радиолиз нитратов. Облученные протонами нитраты щелочных металлов анализировались на нитрит-ион. Для облученных протонами нитратов наблюдается увеличение чувствительности к облучению при переходе от натрия к рубидию, цезию и калию.

Обсуждение результатов

По полученным зависимостям количества разложившегося вещества от дозы вычислены значения начальных радиационно-химических

выходов азидов, перхлоратов, нитратов, облученных γ -лучами или протонами. На рис. 1 показана зависимость полученных для γ -облучения выходов от свободного объема элементарной ячейки кристалла, данные по нитратам и броматам взяты из других работ [2, 4]. Наблюдаемое уменьшение радиационной устойчивости с ростом свободного объема элементарной ячейки кристалла указывает на то, что в ряду однотипных солей эффект клетки, степень проявления которого зависит от величины

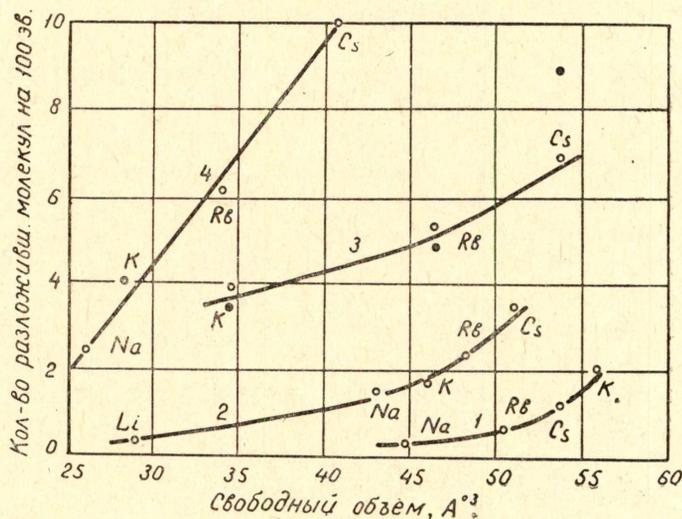


Рис. 1. Зависимость выхода от свободного объема при радиолитическом γ -лучами соединений щелочных металлов: 1 — нитратов [15]; 2 — броматов [4]; 3 — перхлоратов; 4 — азидов

свободного объема, является одним из факторов, влияющих на радиационную устойчивость солей. Однако он не может рассматриваться как единственный. Так Баберкиным показано [3], что радиационная устойчивость нитратов с катионами, имеющими 18-электронный внешний слой, несколько меньше, чем у нитратов с катионами сравнимых размеров, но с восьмиэлектронной внешней оболочкой.

Сравнение также показывает, что для солей с одинаковым катионом, но разным анионом можно указать соли, имеющие близкие значения свободных объемов, но сильно отличающиеся по значению радиационно-химического выхода

$$\left(\frac{G \text{ NaBrO}_3}{G \text{ NaNO}_3} \sim 4; \quad \frac{G \text{ RbClO}_4}{G \text{ RbBrO}_3} \sim 2 \right),$$

то есть влияние аниона оказывается в этом случае решающим на радиационно-химический выход. Здесь, видимо, нужно учитывать энергию химической связи в сложном анионе, различие в механизмах радиолитического, конкурирующее влияние обратных реакций.

Кроме того, имеется корреляция между уменьшением радиационной устойчивости и уменьшением энергии кристаллической решетки. Возможно, что энергия кристаллической решетки определяет ее слабость к внутренним давлениям, создаваемым продуктами радиолитического в ее объеме.

При учете факторов, влияющих на радиационную устойчивость неорганических ионных солей, необходимо учитывать также влияние примесей. Влияние примесей может проявляться за счет уменьшения

эффекта клетки путем появления большого числа вакансий, за счет изменения скорости обратных реакций, а также в результате участия примесей как доноров или акцепторов электронов в электронных стадиях радиационно-химического разложения [13].

При изучении радиационного разложения солей тяжелыми заряженными частицами усложняющее влияние должны вносить еще и трековые эффекты. Имеются данные различных авторов [5, 14, 15] о зависимости выходов нитратов от свободного объема для гамма-, рентгеновского и облучения α -частицами, а также наши данные по облучению протонами [19], которые показывают, что с увеличением линейной передачи энергии наблюдается увеличение выхода продуктов радиоллиза нитратов (рис. 2). Зависимость выхода от свободного объема при этом сохраняется, но ослабевает.

При рассмотрении влияния трековых эффектов на радиоллиз в ряде работ [5, 16] указывается, что существенное значение при радиоллизе имеют термические эффекты в треке. В качестве доказательства этому ссылаются на большие, чем при γ -облучении, значения выходов при разложении нитратов щелочных металлов [5] и хлората натрия α -частицами [16], отсутствие влияния температуры облучения на радиоллиз нитрата натрия, а также отсутствие послерадиационного термического отжига хлората натрия, облученных также α -частицами. Рассмотрим применимость этих положений для других соединений.

Сопоставление выходов при гамма- и протонном облучении для азидов и перхлоратов щелочных металлов (рис. 3, 4) показывает, что перхлораты щелочных металлов оказываются менее радиационно-химически устойчивыми при облучении протонами, а азиды щелочных металлов менее устойчивы при γ -облучении.

Если принять во внимание, что по данным Хилла [9] при повышении температуры γ -облучения азиды натрия до 200°C выход возрастает более чем в 4 раза, то при решающем влиянии только термических эффектов на процессы в треке заряженных частиц выход продуктов радиоллиза этого соединения должен быть больше при облучении протонами, чем при действии γ -лучей. Но это не подтверждается экспериментом.

С другой стороны, большое увеличение выхода продуктов радиоллиза перхлората калия при облучении протонами по сравнению с γ -облучением не может быть объяснено указанной гипотезой, так как, по данным Принса и Джонсона [17], выход при γ -облучении перхлората калия практически не зависит от температуры. Известно также [17], что облучение перхлората калия при повышенных температурах γ -лу-

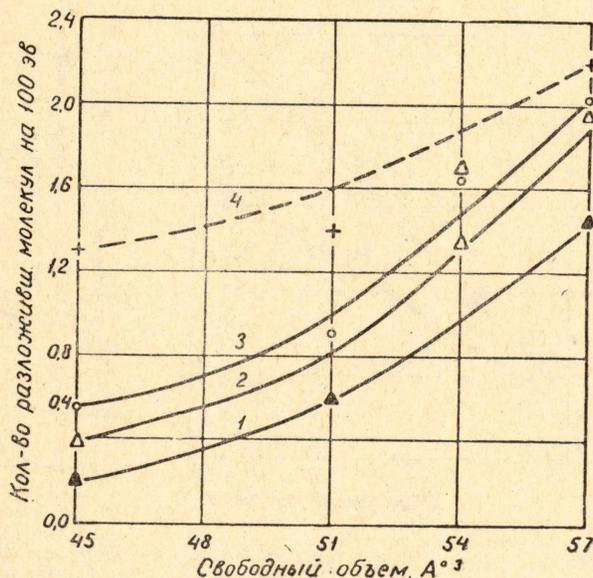


Рис. 2. Зависимость выхода от свободного объема при радиоллизе нитратов щелочных металлов: 1 — гамма-лучами [15]; 2 — рентгеновскими лучами [14]; 3 — протонами; 4 — альфа-частицами [5]

чами или его послерадиационный изотермический отжиг приводит к исчезновению термически неустойчивых продуктов радиолиза типа гипохлоритов и хлоритов. Однако проверка перхлората калия, облученного протонами, на содержание в нем хлорита и гипохлорита, указывает на наличие в нем этих продуктов в количествах, сравнимых с γ -облучением. Становится неясным, как эти продукты могли сохраниться при значительном тепловом разогреве в треке.

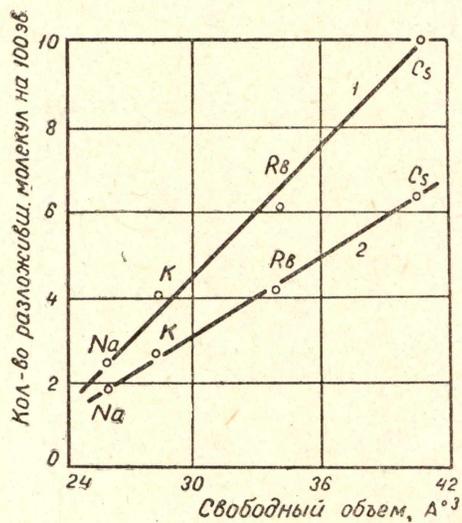


Рис. 3. Зависимость выхода от свободного объема при радиолизе азидов щелочных металлов: 1 — гамма лучами; 2 — протонами

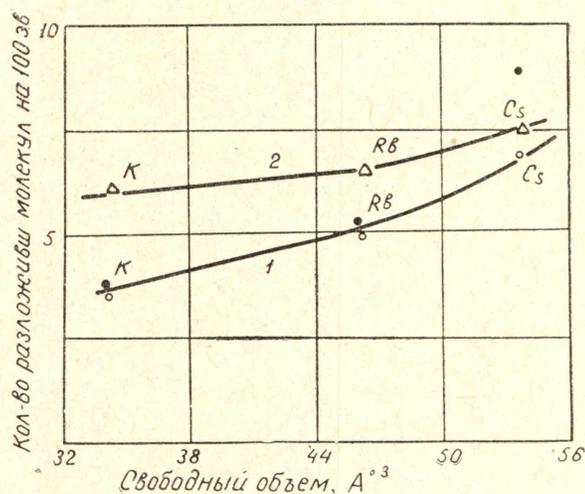


Рис. 4. Зависимость выхода от свободного объема при радиолизе перхлоратов щелочных металлов: 1 — гамма-лучами; 2 — протонами

Полученные нами экспериментальные результаты, а также результаты работы по радиолизу бромата лития под действием α -частиц и тритонов [18] приводят к выводу, что предлагаемая на нитратах связь механизма радиолиза с тепловыми разогревами в треке ионизирующей частицы нуждается в дальнейшей проверке.

Сопоставление наблюдаемой при γ -облучении зависимости радиационно-химического выхода от свободного объема с аналогичными результатами при облучении протонами показывает, что эта зависимость уменьшается и практически не наблюдается в случае перхлоратов щелочных металлов. Например, для перхлоратов, облученных протонами различие в выходах составляет около 25%, в то время как при γ -облучении они различаются почти в 2 раза.

Выводы

1. Показано, что при гамма-облучении радиационно-химическая устойчивость неорганических ионных солей, разлагающихся при облучении как с полным (азиды), так и частичным разрушением аниона (например перхлораты) зависит от таких параметров решетки, как свободный объем и энергия кристаллической решетки.

2. При действии различных видов излучения на нитраты щелочных металлов наблюдается влияние линейной передачи энергии на радиационно-химический выход. Сравнение выходов при гамма- и протонном облучении для азидов и перхлоратов щелочных металлов показывает, что изменение выходов при действии излучений с большими ЛПЭ не может быть объяснено тепловыми разогревами в треке.

3. Сопоставление зависимости радиационно-химического выхода от свободного объема при гамма- и протонном облучении показывает, что при облучении протонами эта зависимость для азидов и нитратов щелочных металлов уменьшается и практически не наблюдается для перхлоратов щелочных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hennig, R. Lees, M. Mathesen. *J. Chem. Phys.*, **21**, 664 (1953).
 2. J. Cunningham, H. Heal. *Nature*, **179**, 1021 (1957).
 3. А. С. Баберкин. *Ж. физ. химии*, **35**, 373 (1961).
 4. G. Boyd, E. Graham, O. Larson. *J. Phys. Chem.*, **66**, 330 (1962).
 5. C. I. Hochanadel. *Rad. Res.* **16**, 286 (1962).
 6. S. R. Logan, W. I. Moore. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1042 (1963).
 7. S. R. Logan. *Nature*, **199**, 4891 (1963).
 8. Экспериментальная ядерная физика под ред. Э. Сегре, том 1, ИЛ, Москва, 1955.
 9. H. G. Heal. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 410, 210—217 (1957).
 10. Г. Каст, Л. Мец. *Химические исследования взрывчатых веществ М.—Л.*, 1934.
 11. В. В. Болдырев, А. Н. Обливанцев, В. М. Лыхин. *Доклады АН СССР*, **159**, № 5, 1113 (1964).
 12. А. Н. Обливанцев, В. М. Лыхин, В. В. Болдырев. *Журнал ВХО*, **5**, 598, (1965).
 13. В. В. Болдырев, В. М. Лыхин, А. Н. Обливанцев, К. Салихов. *Кинетика и катализ*, **7**, 432 (1966).
 14. J. Cunningham, H. G. Heal. *Trans. Far. Soc.*, **54**, 1355 (1958).
 15. J. Cunningham. *J. Phys. Chem.*, **65**, 628 (1961).
 16. C. I. Hochanadel. *J. Phys. Chem.*, **67**, 2229 (1963).
 17. L. A. Prince, E. R. Johnson. *J. Phys. Chem.*, **69**, 359 (1965).
 18. G. E. Boud, T. G. Ward. *J. Phys. Chem.*, **68**, 3809 (1964).
 19. Л. П. Еремин, В. М. Лыхин, А. Н. Обливанцев, В. В. Болдырев. *ЖФХ*, **41**, 1180 (1967).
-