

РАДИОЛИЗ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

В. А. НЕВОСТРУЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ, В. В. АНИКЕЕВА

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии
химико-технологического факультета)

В работах [1, 2] нами было изучено радиационно-химическое разложение перхлората аммония под действием ускоренных протонов. При сопоставлении полученных в этих работах данных с данными по γ -радиолизу NH_4ClO_4 [3] было сделано заключение о влиянии ЛПЭ на соотношение выходов продуктов радиолиза иона ClO_4^- . Представляло интерес проверить этот вывод изучением радиолиза перхлората аммония при действии излучения с ЛПЭ, отличной от ЛПЭ γ -излучения и протонов.

В настоящей работе приводятся результаты исследования продуктов радиолиза ClO_4^- в NH_4ClO_4 под действием рентгеновских лучей с максимальной энергией 0,18 Мэв. Облучение и дозиметрия в данном случае не отличались от описанных в работе [4], мощность поглощенной в перхлорате аммония дозы составляла $9,3 \cdot 10^{15}$ эв/г. сек. Определение выхода разложения ClO_4^- проводили как описано в работе [1]. Описание методики определения отдельных продуктов разложения ClO_4^- можно найти в [2].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено накопление продуктов радиолиза перхлората аммония с дозой. В изученном интервале доз лишь разложение иона ClO_4^- оказалось линейным. Накопление же продуктов глубокого радиолиза (хлорида и хлора) происходит с увеличением радиационно-химического выхода, тогда как концентрация ClO_3^- с увеличением дозы стремится к насыщению.

Такой характер накопления продуктов можно ожидать, если предположить взаимное превращение продуктов радиолиза в ходе облучения. Поскольку при радиолизе перхлоратов металлов не наблюдалось образования Cl_2 , а основным продуктом радиолиза в этом случае является хлорат [5, 6], естественно было предположить, что продукты глубокого разложения ClO_4^- в перхлорате аммония образуются в ходе вторичных реакций. Если принять механизм образования хлорида через ионизацию катиона, предложенный для перхлоратов металлов [5], то следует ожидать, что $G_0(\text{Cl}^-)$ в перхлорате аммония будет равен нулю, так как при ионизации иона аммония произойдет его разложе-

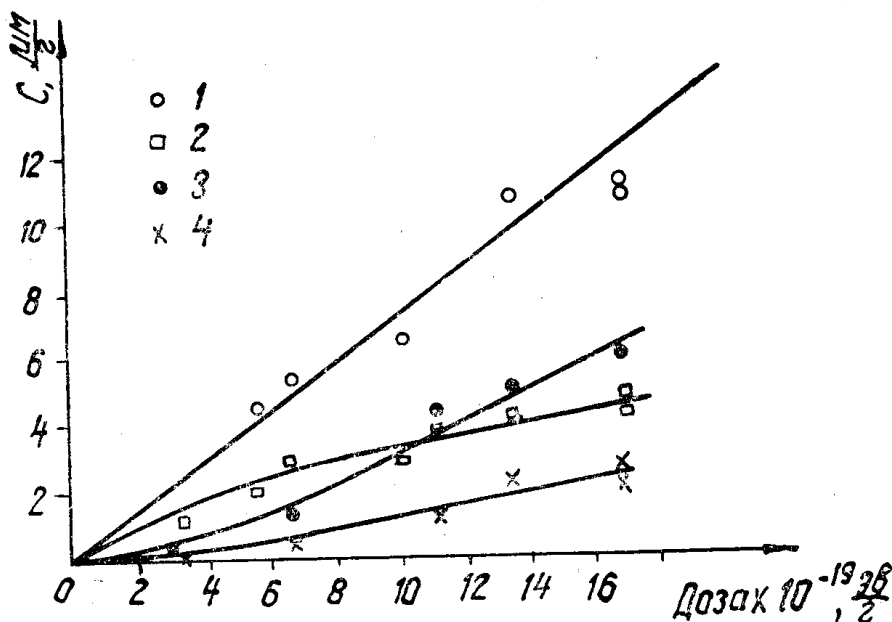
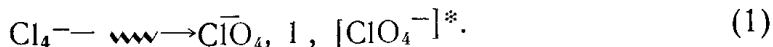


Рис. 1. Накопление продуктов радиолитза перхлората аммония с дозой
1 — разложение ClO_4^- , 2 — ClO_3^- , 3 — Cl^- , 4 — $\text{ClO}_2^- + \text{Cl}_2$

ние. Как видно из рис. 1 (кривая 3) начальный $G(\text{Cl}^-)$ действительно близок к нулю.

Все вышеизложенное позволило нам предположить, что в перхлорате аммония, как и перхлоратах металлов, первичным продуктом радиолитза ClO_4^- является ион ClO_3^- , образование которого можно представить следующей схемой реакций.



Вторичный электрон после потери избыточной кинетической энергии может рекомбинировать согласно гипотезе Самюэля-Маги [7], с радикалом ClO_4



или, отойдя на значительное расстояние от материнского радикала, захватиться какой-нибудь ловушкой. Такими ловушками могут быть в данном случае дефекты решетки, продукты радиолитза или ионы ClO_4^- . Радикал ClO_4 может, по-видимому, распадаться самопроизвольно [5]



Однако вероятность этой реакции незначительна, так как выход ClO_2 при радиолитзе перхлоратов небольшой. Возбужденные ионы $[\text{ClO}_4^-]^*$, получающиеся по реакциям (1) и (2), дают хлорат



Образующийся по этой реакции хлорат устойчив в случае металлического катиона. В случае перхлората аммония образующийся ион хлората должен окислять ион аммония. Для подтверждения этого

предположения нами был проанализирован облученный одной дозой перхлорат аммония после разного времени хранения его при комнатной температуре. Из полученных данных (рис. 2) видно, что содержание

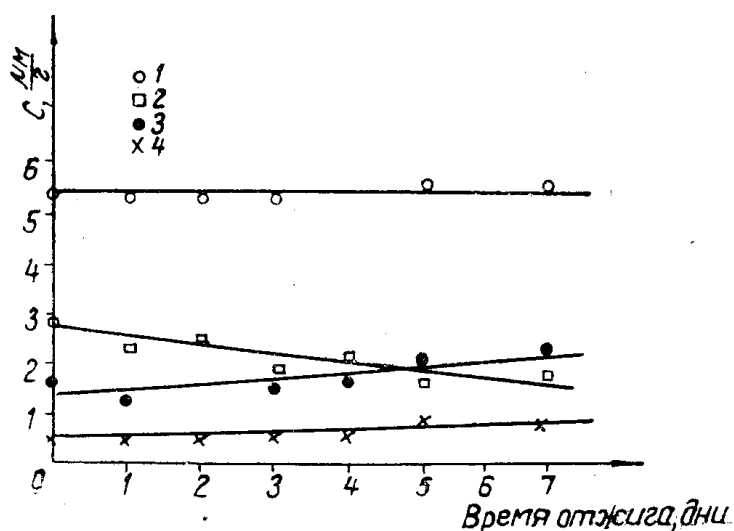
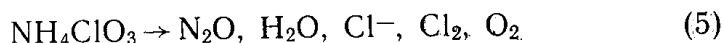


Рис. 2. Изменение концентрации продуктов радиолитического разложения в облученном дозой $6,7 \cdot 10^{19}$ эв/г перхлорате аммония со временем хранения при комнатной температуре. Обозначения те же, что и на рис. 1

хлората уменьшается с параллельным ростом концентрации хлорида и хлора, что согласуется с литературными данными, касающимися неустойчивости хлората аммония при комнатной температуре [8]. На основании вышеизложенного можно заключить, что продукты глубокого разложения иона ClO_4^- в случае перхлората аммония образуются вследствие нерадиационного разложения хлората аммония.



Приводимые на рис. 1 данные по накоплению продуктов радиолитического разложения NH_4ClO_4 хорошо согласуются с предложенной схемой элементарных стадий радиолитического разложения перхлората аммония. Следует отметить, что хлорид и хлор могут, по-видимому, частично образовываться также в результате разложения хлорита и гипохлорита аммония, что подтверждается наличием максимумов оптического поглощения в облученных монокристаллах NH_4ClO_4 , характерных для ClO^- и ClO_2^- [9]. Исходя из незначительных выходов последних в перхлоратах металлов, можно полагать, что вклад их в образование Cl^- и Cl_2 меньше, чем по реакции (5).

Величины радиационно-химических выходов, подсчитанные по линейным участкам кривых на рис. 1, равны $2,1 \pm 0,1$; $0,78 \pm 0,10$; $1,78 \pm 0,15$ и $4,36 \pm 0,15$ для Cl^- , $\text{ClO}^- + \text{Cl}_2$, ClO_3^- и для разложения ClO_4^- , соответственно. Сравнение этих величин с данными таблицы, приводимой в [2], подтверждает высказанную ранее гипотезу [2], что величина ЛПЭ оказывает существенное значение на соотношение выходов продуктов радиолитического разложения. Это также согласуется с предположением о важной роли вторичных процессов в образовании продуктов радиолитического разложения в перхлорате аммония.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Невоструев, Г. Н. Баженова, Ю. А. Захаров. В сб.: «Химические реакции с участием твердых тел». Изд. ТГУ, Томск, 1968 (в печати).
2. В. А. Невоструев, Л. Т. Бугаенко, Ю. А. Захаров. Химия высоких энергий. **1**, 406, 1967.
3. G. Odian, T. Acker, Th. Pletzki, J. Phys. Chem., **69**, 2477, (1965).
4. В. А. Невоструев, Ю. А. Захаров. Кинетика и катализ. **8**, 210, (1967).
5. Ван-Вэнь-Синь, Л. Т. Бугаенко, В. Н. Белевский. ЖФХ, **40**, 2766, (1966).
6. A. Prince, E. R. Johnson, J. Phys. Chem., **69**, 359, (1965).
7. A. H. Samuel, J. L. Magee, J. Phys. Chem., **21**, 1080, (1953).
8. F. Solymosi, T. Bansagi, K. Jaky, Z. Phys. Chem. (BRD), **48**, 242, (1966).
9. В. А. Невоструев, И. Ф. Колесникова, Ю. А. Захаров. В сб.: «Химические реакции с участием твердых тел». Изд. ТГУ, Томск, 1968, (в печати).

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А ⁰
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^- \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^- \rightleftharpoons A + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	выходе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. 1	NH_3^+	NH_3^+
51	Табл. 1	HCl_{37}^+	HCl_{37}^+
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП—Ш	ПП—III
70	Табл. 1	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$	$0,99 + 1,06 \cdot 10^{13}$
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Uoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	$lg \delta$	$lg \sigma_{\gamma}$
74	10 снизу	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
77	подпись под рис. 1 и 2	НО	Н ₀
79	5 и 6 сверху	ClO	ClO ₃ ⁻
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу	I_{18}	$^{15}NH_3$
91	11 снизу	$^{14}N_{15}N + ^{12}C_{16}O +$	$^{12}C_{16}O + ^{14}N_{15}N +$
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	$G = g + j$	$G = g + \gamma$
132	11 сверху	V	V _к
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия