

Радиолит хлоратов щелочных металлов

Л.Т. Бугаенко, Ю.А. Захаров, Л.В. Сериков

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В литературе имеются отдельные сведения по стабильным продуктам радиационно-химических превращений некоторых хлоратов [1,2,3], однако систематических исследований радиолита их не проводилось, хотя эти соли имеют определенный практический интерес и могут служить удобными моделями для изучения процессов радиолита твердых соединений.

В настоящей работе приводятся результаты исследования состава, выходов и термической стабильности конечных продуктов превращения иона хлората в твердых хлоратах щелочных металлов.

Изучение радиационных превращений в группе хлоратов щелочных металлов позволило в работе так же рассмотреть вопрос об изменении радиационной стабильности в ряду изученных хлоратов. Предлагаемый в работе вариант объяснения рядовых зависимостей радиационной устойчивости неорганических солей построен в предположении, что энергия излучения, поглощаемая катионной компонентой решетки, передается на разрушение сложного аниона и учитывает изменение по ряду этой составляющей поглощенной энергии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Препараты хлоратов щелочных металлов марки "ч" трижды перекристаллизовывались из дистиллированной воды, высушивались в вакууме при температуре 25°C и доводились до одинаковой дисперсности.

Облучение исследуемых солей проводилось на кобальтовой установке с активностью 16000 г-экв. радия. Мощность дозы по ферросульфатному дозиметру составляла 1170 рад/сек.

Облученные хлораты анализировались на содержание Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_2^- и ClO_4^- .

Ионы хлора определяли нефелометрически с $AgNO_3$ [4]. ClO_2^- и ClO^- определяли спектрофотометрически по окислению ионов J^- до J_2 в бикарбонатном буферном растворе. Тем же способом при pH 1,5 анализировали ClO_2^- [5].

В основу методики определения перхлорат-иона положена цветная экстракционная реакция ClO_4^- с красителем малахитовым зеленым [6]. Малахитовый зеленый, реагируя с ионами ClO_4^- , дает соединение зеленого цвета, хорошо экстрагируемое бензолом. Оптическая плотность экстракта пропорциональна концентрации ионов ClO_4^- , максимум поглощения, при спектрофотометрическом определении, -640 нм.

Присутствие хлорат-ионов в соотношении 5 : 1 по сравнению с концентрацией перхлорат-иона приводит к погрешности анализа. Присутствие хлорид-ионов в пределах соотношения концентраций 75 : 1 не влияет на точность определения концентрации перхлорат-иона [6].

К навеске образца в 20 мг добавляют 2 мл насыщенного раствора сульфита натрия и 5 мл 6 н H_2SO_4 (для восстановления хлорат-иона до хлорида), продувают воздухом в течение 20 минут, удаляя SO_2 из раствора и нейтрализуют избыток кислоты щелочью до pH 4,5 + 4,7. Затем разбавляют раствор до 5 мл водой. 5 мл исследуемого раствора помещают в делительную воронку и добавляют 20-ти кратное количество красителя по отношению к максимально допустимому содержанию перхлорат-иона в растворе, т.е. 1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ н раствора малахитового зеленого.

Затем приливают 12 мл бензола. Соотношение органической и водной фаз должно быть 2 : 1. Содержимое воронки встряхивают и дают отстояться в течение 4 + 5 минут. Оптическую плотность экстракта измеряют относительно чистого бензола. Коэффициент молярного поглощения при λ_{640} нм равен

23600 ± 600 л/моль.см.

Оптическая плотность подчиняется закону Ламберта-Бера в области концентраций от 0 до $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Ошибка определения 5%.

Прогрев облученных хлоратов осуществляется на воздухе при температурах 100° , 130° и 150° С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В облученных при комнатной температуре хлоратах были обнаружены следующие стабильные продукты превращения иона хлората: ионы хлора, хлорита, перхлората и диоксид хлора. В отличие от данных работы [1] ионы гипохлорита в водном растворе облученного хлората обнаружены не были. Однако делать на основании этого окончательный вывод о полном отсутствии в твердых облученных хлоратах ионов ClO^- пока преждевременно - до выяснения характера и кинетики протекания в растворах превращений иона гипохлорита.

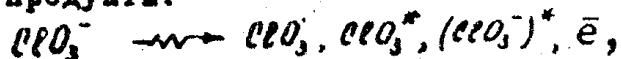
Кривые накопления всех продуктов превращения иона хлората в исследованном интервале доз до 16 Мрад были линейными. Величины выходов продуктов радиолитического разложения иона хлората приведены в таблице I. Как видно, величина выхода возрастает с увеличением атомного номера щелочного катиона.

Таблица I
Выходы продуктов разложения иона хлората

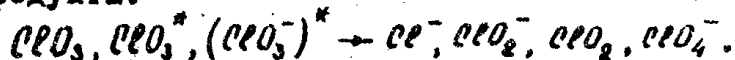
Соли	$G(Cl^-)$	$G(ClO_2^-)$	$G(ClO_2)$	$G(ClO_4^-)$	$G(-ClO_3)$
$NaClO_3$	$1,06 \pm 0,04$	$0,96 \pm 0,05$	$0,36 \pm 0,04$	$0,75 \pm 0,05$	$3,1 \pm 0,2$
$KClO_3$	$1,58 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,12$	$1,01 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,12$	$4,8 \pm 0,3$
$RbClO_3$	$1,68 \pm 0,03$	$1,54 \pm 0,12$	$1,21 \pm 0,06$	$1,18 \pm 0,15$	$5,6 \pm 0,4$
$CsClO_3$	$1,96 \pm 0,08$	$1,81 \pm 0,06$	$1,81 \pm 0,06$	$1,38 \pm 0,15$	$7,5 \pm 0,5$

17
М-81424

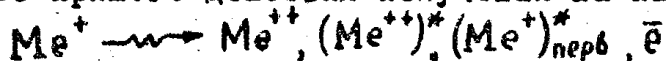
Данные только по конечным стабильным продуктам радиолиза ионов хлората не позволяют рассмотреть детальный механизм их превращений. Однако можно рассмотреть общую схему этих процессов. При действии излучения на ион хлората возникают первичные продукты:



которые в результате вторичных реакций дают наблюдаемые конечные продукты:

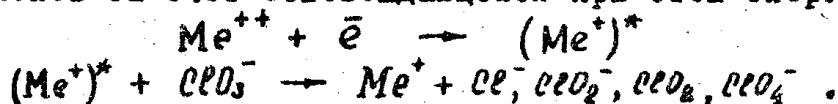


Обычно предполагалось, что увеличение выхода при повышении атомного номера катиона происходит за счет увеличения свободного объема кристалла в этом ряду [7], что облегчает распад возбужденных форм аниона и затрудняет обратные реакции. Однако можно предложить и альтернативное объяснение, заключающееся в том, что разрушение аниона происходит в значительной степени за счет поглощения энергии катиона, т.е. за счет прямого действия излучения на катион:



и последующей передачи энергии аниону, сопровождающейся разрушением последнего.

Вероятная схема процесса включает захват термализованного электрона ионизованным катионом и разрушение соседних анионов за счет освобождающейся при этом энергии:



При этом, естественно, предполагается, что катион не влияет ни на характер, ни на скорость протекающих вторичных реакций образования конечных продуктов. Тогда, если принять эту схему, то для отдельной соли наблюдаемый выход хлората будет складываться из двух следующих составляющих:

$$G(-\text{CeO}_3^-) = G_{\text{ан}} \cdot \epsilon_{\text{ан}} + G_{\text{кат}} \cdot \epsilon_{\text{кат}}, \quad (\text{I})$$

где $G_{\text{ан}}$ - выход разрушения иона хлората за счет энергии, поглощенной им самим, $G_{\text{кат}}$ - за счет энергии, поглощенной катионом, а $\epsilon_{\text{ан}}$ и $\epsilon_{\text{кат}}$ - электронные доли аниона и катиона,

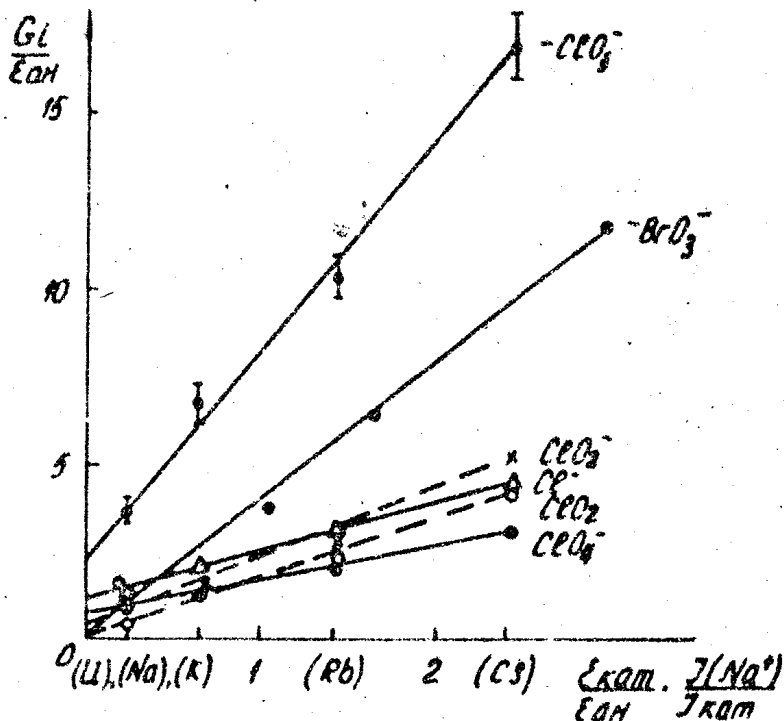


Рис. I. Зависимость выхода продуктов радиолитиза облученных хлоратов и броматов от электронных доз аниона и катиона.

соответственно. Чтобы распространить эту формулу на ряд солей, необходимо ввести нормирующий коэффициент для переменной составляющей — катиона, учитывающий изменение его свойств в ряду солей. В качестве такого нормирующего фактора можно выбрать потенциалы ионизации катиона, предполагая, что и потенциалы возбуждения составляют, в первом приближении, такой же ряд, как и потенциалы ионизации. Нормировать можно от любого катиона, мы выберем первый член исследуемого ряда — ион натрия. Тогда уравнение (1) примет следующий вид:

$$G(-\text{CeO}_3^-) = G_{\text{ан}} \cdot \epsilon_{\text{ан}} + G_{\text{кат}} \cdot \epsilon_{\text{кат}} \cdot \frac{J(\text{Na}^+)}{J_{\text{кат}}}, \quad (2)$$

где $J_{\text{кат}}$ — потенциал ионизации катиона соли, $J(\text{Na}^+)$ — потенциал ионизации иона натрия. Для графического решения уравнения (2) его удобнее представить в виде:

$$\frac{G(-\text{CeO}_3^-)}{\epsilon_{\text{ан}}} = G_{\text{ан}} + G_{\text{кат}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{кат}}}{\epsilon_{\text{ан}}} \cdot \frac{J(\text{Na}^+)}{J_{\text{кат}}}. \quad (3)$$

Как следует из рис. I, выходы всех продуктов в координатах уравнения (3) укладываются на прямые, что позволяет считать предполагаемую модель вполне вероятной в качестве первого приближения.

Рассмотрим подробнее основные допущения, принятые нами при выводе выражения (3). Прежде всего, в качестве нормирующего множителя, учитывающего изменения в ряду хлоратов условий ионизации и возбуждения катиона, мы ввели отношение вторых потенциалов ионизации. Приводимая же выше схема элементарных процессов предполагает захват Me^{++} электрона, находящегося в самой нижней свободной зоне (зоне проводимости). Обычно считается, что верхняя заполненная зона является анионной (т.е. получена расщеплением верхнего заполненного электронного термина аниона), а нижняя, свободная зона, является катионной и получена расщеплением нижнего свободного (т.е. первого возбужденного) уровня катиона.

Введение в качестве нормирующего коэффициента отношения $J(Me^+)/J_{кат}$ вместо физически более понятного отношения первых потенциалов возбуждения катионов сделано из предположения, что $J_{кат}$ меняется в ряду пропорционально изменению потенциала возбуждения.

В рамках первого приближения в работе учтена лишь двухкратная ионизация щелочного металла и обратная реакция $Me^{++} + e \rightarrow Me^+ + E$ как источник энергии, идущей на разрушение сложного аниона. Неучтенной остается, таким образом, многократная ионизация катионов и роль в разрушении аниона той части энергии излучения, поглощенной катионной компонентой, которая выделяется при рекомбинации таких многократно заряженных катионов с электроном. Однако при рассмотрении явления в первом приближении это допущение может быть оправдано тем, что, как известно, сечение многократной ионизации (σ_n) быстро падает с увеличением кратности (n), приближенно описываясь следующим выражением

$$[9] : \quad \sigma_n = \sigma_1 n^{-(n-1)}.$$

Отсюда понятным становится неучет многократных ионизаций, сечение которых много меньше сечения наиболее массовой двухкратной ионизации.

Далее в рассматриваемой модели для общности необходимо было бы учесть изменение в ряду подобных хлоратов не

только вероятности ионизации катионов, но также и вероятности ионизации и возбуждения анионной составляющей решетки. Изменение вероятности ионизации аниона имело бы место при изменении в ряду хлоратов ширины запрещенной зоны.

Наши опыты показывают, однако, что край полосы оптического поглощения изменяется в ряду хлоратов лишь весьма незначительно.

Наряду с этими данными, об отсутствии заметных изменений вероятности ионизации ClO_3^- в рассматриваемом ряду хлоратов свидетельствует и установленное в работе постоянство радиационного выхода продукта ионизации аниона — радикала ClO_3^- , рассчитанного на 100 эв поглощенной энергии анионом, при облучении NaClO_3 и KClO_3 .

И, наконец, в работе содержатся предположения, что вторичные реакции разложения аниона за счет энергии поглощаемой катионной компонентой, аналогичны реакциям при прямом радиолизе аниона; при этом рядовые зависимости скоростей таких вторичных реакций выражены слабо, либо отсутствуют.

Первое из этих предположений проверить экспериментально затруднительно. Некоторое подтверждение второго предположения получено нами при изучении вторичных термических реакций взаимопревращений продуктов радиолиза хлоратов и сообщаются ниже, во второй части настоящей работы.

Величины выходов образования каждого из продуктов и выхода разложения иона хлората за счет прямого действия излучения на анион и катион, полученные в рамках всех этих приближений из выражения (3), представлены в таблице 2. Полученные при этом величины показывают, что вклад катиона щелочного металла в разложении аниона является определяющим при радиолизе твердых хлоратов.

Уравнение (3) было проверено для случая радиолиза броматов. На рис. I приведена прямая, построенная в координатах уравнения (3) по данным работы Бойда [3]. Как видно из рисунка, зависимость остаётся подобной радиационно-химическому разложению хлоратов щелочных металлов.

Таблица 2

Выходы продуктов радиолиза хлората за счет прямого действия излучения на анион и катион

	Cl^-	ClO_2^-	ClO_2	ClO_4^-	$-ClO_3^-$
$G_{ан}$	1,10	0,40	0,25	0,8	2,55
$G_{кат}$	1,45	1,95	1,60	0,95	5,95

Данные таблицы показывают, что несмотря на значительную энергию, выделяющуюся при реакциях типа $Me^+ + e \rightarrow Me + E$, разрушение аниона ClO_3^- идет в основном не до продукта глубокого распада его.

Исследование термической стабильности продуктов радиолиза иона хлората проводилось при 100, 130 и 150°C. Было обнаружено, что концентрация двуокиси хлора уменьшается, концентрация ионов хлора и перхлората возрастает, а концентрация ионов хлорита не изменяется при увеличении времени прогрева. Типичные кривые изменения концентрации двуокиси хлора приведены на рис. 2, а ионов хлора и перхлората — на рис. 3. Во всех случаях при длительном выдерживании достигается некоторая стационарная концентрация продуктов, характерная для данной температуры. Величина изменения концентрации тем больше, чем выше температура.

Кривые изменения концентрации ClO_2 и ионов Cl^- и ClO_4^- не могут быть описаны уравнениями 1-го или 2-го порядка. Аналогично тому, как описываются кривые изменения концентрации радикалов при ступенчатой рекомбинации [8], кривые поддаются кинетической обработке при учете некоторой части изменяемой концентрации соединения. Так, кривые уменьшения концентрации ClO_2 удовлетворительно описываются уравнением:

$$C = (C_0 - C_\infty)e^{-Kt} + C_\infty, \quad (19)$$

где C_0 — начальная, а C_∞ — предельная концентрация при данной температуре, K — константа скорости разрушения. Значения K приведены в таблице 3. Кривые изменения концентрации ионов Cl^- и ClO_4^- удовлетворительно описываются урав-

нением:

$$C = C_0 + (C_\infty - C_0)(1 - e^{-kt}) \quad (y)$$

Константы скорости накопления этих ионов для 150°C также приведены в таблице 3.

Таблица 3
Значения констант распада ClO_2 и образование ионов Cl^- и ClO_4^- .

Соль	150°C			130°C	100°C
	$-ClO_2$	Cl^-	ClO_4^-	$-ClO_2$	$-ClO_2$
$NaClO_3$	0,18±0,03	0,10±0,01	0,10±0,01	0,08±0,01	0,02±0,01
$KClO_3$	0,19±0,03	0,08±0,01	0,11±0,01	0,06±0,01	0,02±0,01
$RbClO_3$	0,14±0,02	0,12±0,04	0,11±0,04	0,05±0,01	0,05±0,01
$CsClO_3$	-	0,08±0,03	0,10±0,02	0,07±0,01	0,05±0,01

Хотя полученные данные следует рассматривать как предварительные, можно сделать некоторые выводы. Константы разрушения двуокиси хлора и константы образования ионов хлора и перхлората не зависят или слабо зависят от типа соли, т.е. термическая реакция в первом приближении не зависит от типа хлоратной матрицы. С увеличением температуры скорость разрушения двуокиси хлора и скорости образования продуктов её превращения возрастает. Энергия активации распада ClO_2 составляет 13 ± 3 ккал/моль. Следует также отметить, что константы скорости появления ионов хлора и перхлората ниже, чем константа скорости разрушения двуокиси хлора. Это позволяет считать, что ионы хлора и перхлората появляются за счет разрушения двуокиси хлора.

Для 100 и 130°C количество образовавшихся ионов хлора и перхлората совпадает с количеством разложившейся двуокиси хлора, а для 150°C, т.е. в опытах, в которых точность эксперимента выше, количество разрушившейся двуокиси хлора

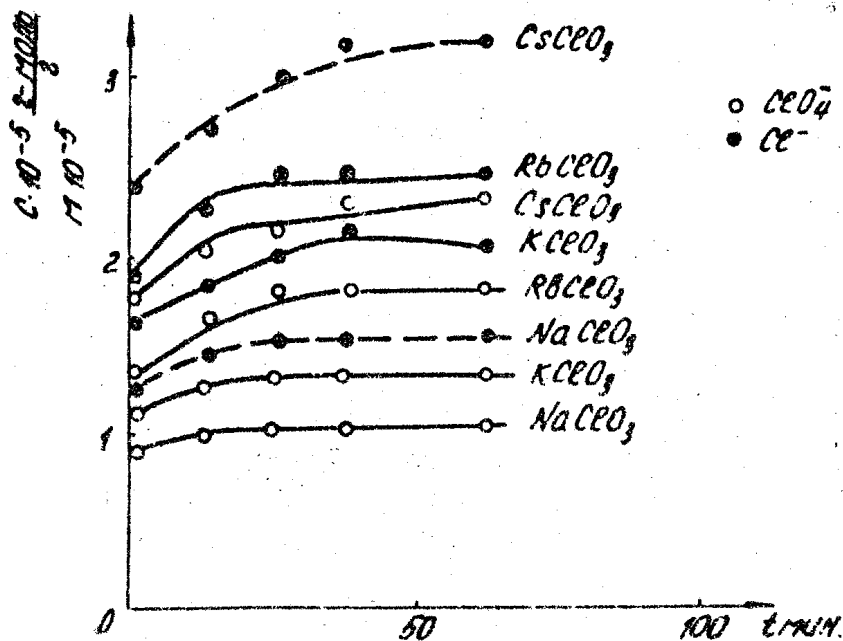


Рис. 2. Изменение концентрации ионов ClO_2^- и ClO_3^- в облученных хлоратах при прогреве ($t^\circ = 150^\circ C$).

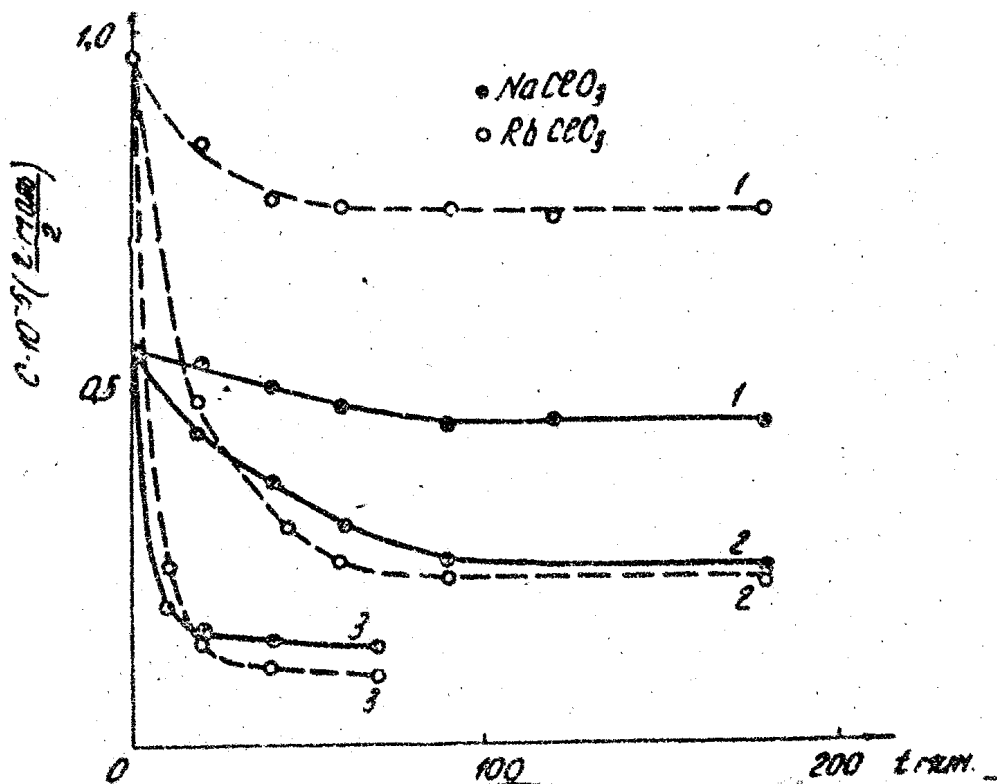


Рис. 3. Изменение концентрации двуокиси хлора в хлоратах при прогреве. 1 - $100^\circ C$; 2 - $130^\circ C$; 3 - $150^\circ C$

меньше, чем количество возникших из неё продуктов. Пока ещё нельзя дать полной схемы реакций термического превращения продуктов радиолиза иона хлората, однако, в принципе, можно рассматривать распад двуокиси хлора либо на атом хлора и кислород, либо на окись хлора и атомарный кислород. Атомарный кислород может окислить ион хлората до иона перхлората. Атомарный хлор, очевидно, превращается в ионы хлора по реакции с возникшими при радиолизе электронными центрами, в момент растворения. Для создания схемы термического превращения продуктов радиолиза ионов хлората необходимы дополнительные эксперименты не только по продуктам, которые исследовались в данной работе, но и по радикальным промежуточным продуктам и электронным центрам.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Neal, *Canad. J. Chem.* 37, 5, 979, 1959.
2. А.С. Бабуркин, И.А. Проскурин, В.Д. Орехов, В об. Действие излучений на неорганические и органические системы, М., 1958, стр. 193.
3. G.E. Boyd, *J. Phys. Chem.* 73, 628, 1969.
4. J.M. Kolthoff, H. Jutzy, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1915, 1933.
5. Л.Т. Бугаенко, *ЖФХ*, 38, 2899, 1964.
6. В.А. Голосницкая, В.И. Петрашень, Труды Новочеркасского политехнического института, 141, 73, 1964.
7. J. Cunningham, *J. Phys. Chem.*, 65, 628, 1961.
8. А.И. Михайлов, Я.С. Лебедев, Н.Я. Бусен, Кинетике и катализ, 5, 1020, 1964; 6, 48, 1965.
9. J. Crawford, *Adv. Physic.*, 17, 165, 1968.