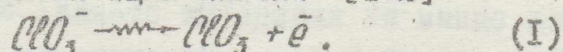


Оптические спектры облученных NaClO_3 и KClO_3

Ю.А.Захаров, Ю.Н.Сафонов, Л.В.Сериков

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В настоящее время можно считать экспериментально установленным протекание при радиолизе хлоратов щелочных металлов, в качестве одного из первичных элементарных процессов, стадии ионизации аниона [1-2]



Дальнейшая судьба свободных электронов в хлоратах неизвестна, можно ожидать, однако, что некоторая часть из них стабилизируется в ловушках с образованием электронных центров окраски. Образование серий таких центров при фотолизе и радиолизе было установлено и изучено в ряде солей простого состава — например, в галогенидах и азидах щелочных металлов. Для этих систем установлена важная роль электронно-ионных процессов в образовании конечных продуктов радиолиза.

В настоящей работе приведены сведения о низкотемпературных оптических спектрах облученных монокристаллов NaClO_3 и KClO_3 , из анализа которых можно заключить, что одним из промежуточных продуктов радиолиза хлоратов является стабилизированный в ловушке электрон. Ранее достаточно подробно оптические спектры при низких температурах в облученных хлоратах не рассматривались, стабилизация электрона в кристаллических хлоратных матрицах обнаружена впервые.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Облучение проводилось рентгеновским излучением на установке РУП-200-20 (200кв, 20ма). Доза, поглощенная образ-

цами, изменялась в пределах $0,5 \pm 1$ Мрад.

Монокристаллы NaClO_3 и KClO_3 выращивались методом медленного испарения водного раствора соли марки "ч", трижды перекристаллизованной из бидистиллата.

Полученные монокристаллы NaClO_3 имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами $6 \times 6 \times 2$ мм. Монокристаллы KClO_3 выращивались в виде тонких пластин размерами $8 \times 10 \times 0,5$ мм и не требовали дополнительной обработки.

Низкотемпературные оптические спектры были измерены на спектрофотометре СФД-2 с использованием криостата, позволяющего проводить облучение и измерение спектров при -196°C . Конструкция криостата представлена на рис. 1. Основные части криостата выполнены из нержавеющей стали. В основании (5) имеются 2 сквозных окна (1) из оптического кварца для спектрофотометрических измерений, третье, (4) — для облучения, находящееся над одним из кварцевых стекол, заклеено металлической фольгой толщиной $0,1$ мм. Перемещение укрепленного на резервуаре с жидким азотом (8) кристаллодержателя образцов (2) в положении для облучения осуществляется с помощью латунного сильфона (6) и натяжной гайки (9), перемещающейся по резьбе, нарезанной на стопорном цилиндре (7). Для быстрого разогрева образца используется обычный нагреватель (3). Подводящие провода и медь-константановая термопара через вакуумный ввод (12) выведены на разъём. Откачка производится через штупцер (13). Фланцы (10, 11) соединены посредством резинового уплотнения (14) и болтового соединения. При работе криостата используется вакуум порядка $10^{-3} + 10^{-4}$ тор. Практический расход азота составляет 250 мл в час. Настоящий криостат обеспечивает безаварийную и экономичную работу.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

На рис. 2а, б приведены оптические спектры облученных монокристаллов NaClO_3 и KClO_3 Низкотемпературные спект-

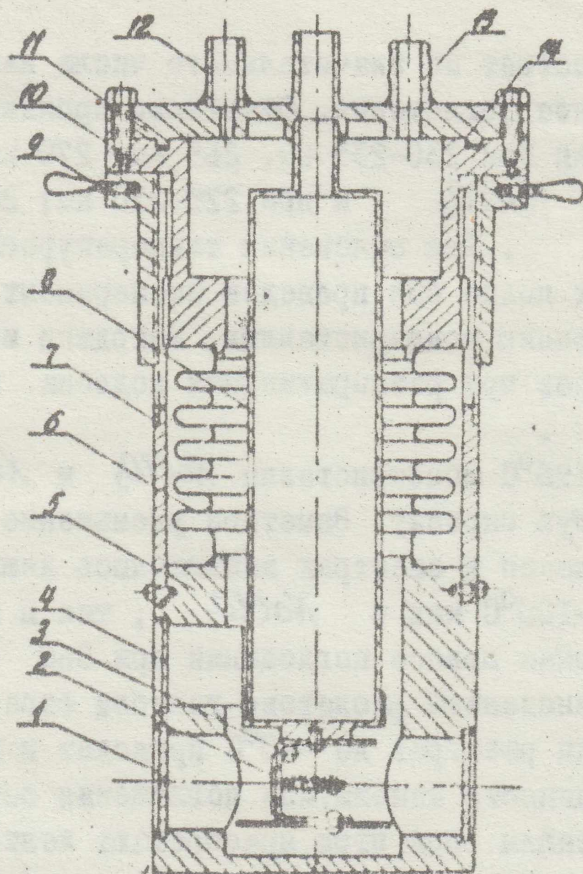


Рис. 1. Криостат для низкотемпературных исследований.

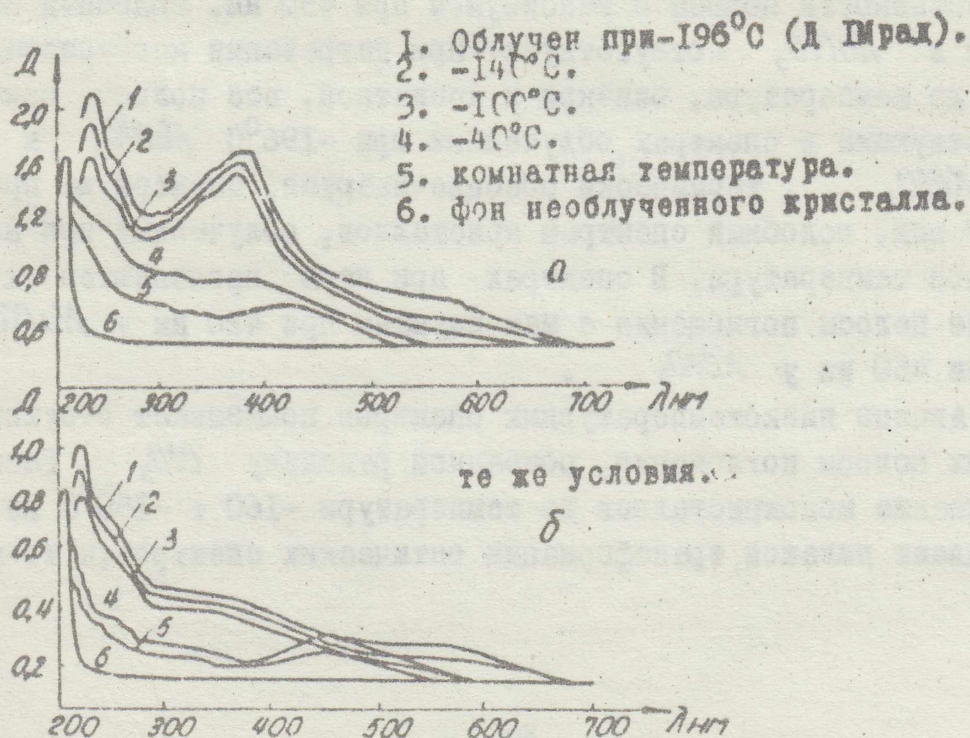


Рис. 2. Низкотемпературные оптические спектры облученных монокристаллов а) NaClO_3 , б) AlClO_3 .

ры этих соединений состоят из значительного числа наложенных друг на друга полос поглощения. Отчетливо проявляются лишь полосы поглощения при 230–235 нм, 265 нм– 270 нм, 390 нм, 560–580 нм у NbClO_3 , и при 225–230 нм; 260–270 нм; 560–580 нм у KClO_3 . Для выяснения температурной устойчивости выделенных полос был проведен эксперимент по медленному размораживанию монокристаллов. Методика измерений оптических спектров при размораживании подобна приведенной в работе [4].

Облученные при -196°C монокристаллы NbClO_3 и KClO_3 имели фиолетово-голубую окраску. Заметное уменьшение интенсивности полос поглощения в спектрах наблюдалось лишь выше -160°C . В области -100°C как в NbClO_3 , так и в KClO_3 полностью гибнет широкая полоса поглощения при 560–580 нм с одновременным исчезновением фиолетово-голубой окраски кристаллов. Дальнейший разогрев до -40°C приводит к резкому уменьшению интенсивности максимумов поглощения остальных полос спектров. Кристаллы при этом приобретают желто-коричневую окраску. Исчезновение интенсивности полосы при 390 нм в спектре NbClO_3 происходит в области температур выше -80°C . В KClO_3 при размораживании до -40°C экспериментально наблюдается отчетливо заметное увеличение интенсивности полосы с максимумом при 450 нм. Подобный эффект в NbClO_3 отсутствует. При нагревании монокристаллов до температуры, близкой к комнатной, все полосы, присутствующие в спектрах, облученных при -196°C NbClO_3 и KClO_3 , термически обесцвечиваются, спектры же принимают вид, подобный спектрам кристаллов, облученных при комнатной температуре. В спектрах при этом проявляются отчетливые полосы поглощения с максимумами при 420 нм у NbClO_3 и при 450 нм у KClO_3 .

Анализ низкотемпературных спектров показывает отсутствие в них полосы поглощения, связанной радикалу ClO_2 . Размораживание монокристаллов до температуры $-160 + -150^\circ\text{C}$ не вызывает никакой трансформации оптических спектров, в то вре-

мя как в работе [14] показано, что радикал NO_2 полностью гибнет при -160°C в NaNO_2 и при -150°C в KNO_2 . Отсутствие NO_2 в оптических спектрах можно объяснить термической нестабильностью его даже при -196°C . Сигнал NO_2 в спектрах ЭПР [10] полностью исчезает на свету за 20 минут. Облучение же рентгеновыми лучами производилось в течение 2-3 часов. Поэтому, очевидно, что NO_2 гибнет уже в процессе облучения монокристаллов. В работе Патрика [2] фиолетово-голубая окраска облученных при -196°C монокристаллов приписывается к образованию радикалов NO_2 , но, как было замечено в работе [10], подобная окраска сохраняется даже при полной гибели NO_2 .

В нашей работе эта внешняя окраска отнесена к присутствию в спектрах полосы при 560-580 мμ. Гибель этого максимума поглощения происходит в области -100°C одновременно с исчезновением фиолетово-голубой окраски кристаллов. В этой области спектров не лежит ни один из максимумов поглощения ранее идентифицированных продуктов радиолитического распада хлоратов щелочных металлов. Легкость термического отжига полос в низкотемпературных оптических спектрах хлоратов, различная окраска кристаллов, плавный переход её из одной в другую говорят о присутствии центров, имеющих электронную природу. Поэтому по аналогии с работами [5], проведенными на замороженных щелочных матрицах, мы отнесли эту полосу поглощения к стабилизированному электрону. Интенсивная полоса поглощения при 390 мμ в облученном при -196°C NaNO_2 , предположительно отнесена нами также к электрону, стабилизированному, очевидно, на более глубокой ловушке, так как термическая гибель этого центра происходит при температуре выше -100°C , а поглощение лежит в более коротковолновой области спектра.

Термически нестабильная полоса при 260-270 мμ, окончательная гибель которой происходит при температуре $-30^\circ\text{C} + 0^\circ\text{C}$, отнесена нами к радикалу NO , пог-

поглощение света которым наблюдалось в работе Нормана, Портера [6] при 270 нм.

Особо следует остановиться на идентификации полосы поглощения при 420 нм в NaClO_3 и при 450 нм в KClO_3 , появляющейся при размораживании кристаллов до комнатной температуры. В литературе вопрос о природе этой полосы обсуждался. Хил [3] считает, что за поглощение в области 420–450 нм ответственна Cl_2O_6 , которая образуется при димеризации ClO_2 . Авторы [7] предполагают совместное присутствие Cl_2O_6 и O_3^- . Бойд [8], однако, показал отсутствие Cl_2O_6 в облученном при комнатной температуре KClO_3 и назвал в качестве единственного продукта, поглощающего в этой области, озонид-ион O_3^- . В противоположность этим мнениям мы считаем, что обсуждаемые полосы имеют электронную природу и относятся к центрам окраски. Действительно, образование и термостабильность озонид-иона были нами изучены [4]. Оказалось, что O_3^- в хлоратной кристаллической матрице гибнет полностью при температурах ниже комнатной, что не отвечает термостабильности полосы 420–450 нм. Положение максимумов поглощения меняется по ряду хлоратов (табл. I), коррелируя при этом с изменением величины энергии кристаллической решетки солей.

Таблица I.

Соль	NaClO_3	KClO_3	AgClO_3	CsClO_3
U (ккал/моль)	178,5	159,5	155	146
$\lambda_{\text{макс.}}$ (нм)	424	450	455	465

Характер наблюдаемых сдвигов максимумов поглощения подобен типичным для электронных центров окраски. Для молекулярных же полос поглощения не следует ожидать замеченных зависимостей, так поглощение по ряду озонидов щелочных металлов по данным работы [9] не испытывает смещения и находится при 450 нм.

Таким образом, сообщаемые данные позволили предположить существование в облученных хлоратах щелочных металлов

целой серии центров окраски. Установлению природы их, идентификации независимыми методами и приемами будут посвящены дальнейшие работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.C. Foyet, B. Thieblemont, *Chim. Pariset, C. R. Acad. Sci.*, 268, №2, 177, 1969.
2. P.F. Patzick, *Canad. J. Chem.*, 10, 2, 1968.
3. H. Neol, *Canad. J. Chem.*, 37, 5, 979-987, 1959.
4. Л.В. Сериков, Ю.Н. Сафонов, Ю.А. Захаров, Настоящий сборник.
5. J. Jortnez, B. Schoef, *J. Chem. Phys.*, 37, 2506, 1962.
6. I. Norman, B. Poetaz, *Proc. Roy. Soc.*, A230, 399, 1955.
7. C. Ramasastey, S.B.S. Sastey, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 3, 414, 1965.
8. G.E. Boyd, *G. Phys. Chem.*, 73, 369, 1969.
9. А.К. Какмазек, J.M. McDounough, I. J. Solomon, *Inorg. Chem.*, 1, 659, 1962.
10. Л.В. Сериков, А.А. Васильев, Ю.А. Захаров. Изв. ТИИ, т. 199, 1969, стр. 76.