

ИЗМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НИТРАТА  
ЦЕЗИЯ ВВЕДЕНИЕМ ДОБАВКИ КАРБОНАТ-ИОНА

Л.П. Еремин

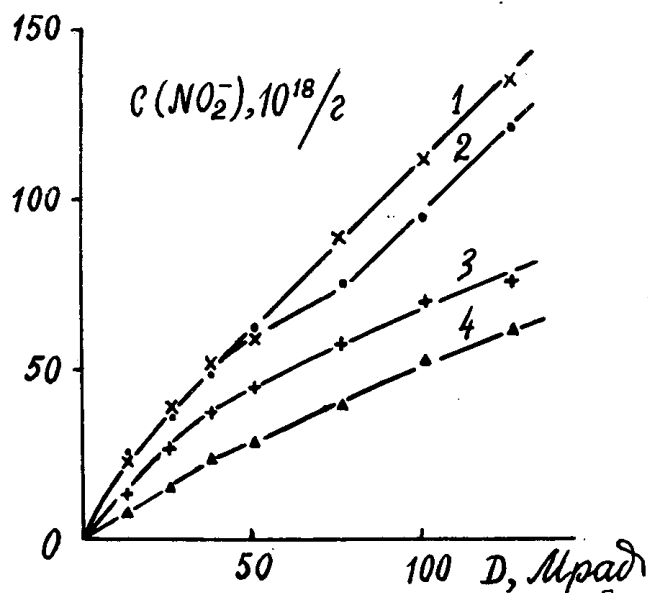
(Представлена научным семинаром кафедры  
общей и неорганической химии)

Влияние анионной добавки на радиолитиз нитратов было обнаружено нами [1] при облучении протонами  $RbNO_3$  и  $CsNO_3$  с добавкой  $CO_3^{2-}$ . Появление голубой окраски образцов при облучении и увеличение радиационного разложения от введения добавки было объяснено образованием  $F$  - центров в облученных нитратах. Так как указанные эффекты наблюдались впервые, то было целесообразным продолжить исследования по радиационной устойчивости нитратов с анионными добавками под действием протонов.

В данной работе проведено изучение влияния анионной добавки на накопление и послерадиационный отжиг продуктов радиолитиза в нитратах на примере  $CsNO_3$ . Добавляемый анион в количестве

1 мольн.% вводили сплавлением. Образцы для облучения готовили в виде таблеток при давлении  $0,8 \text{ т/см}^2$ . Методики облучения протонами и дозиметрии были те же, что в предыдущей работе [1]. Послерадиационный отжиг облученных при комнатной температуре образцов проводили при  $170^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Этого времени достаточно, чтобы отжиг прошел практически полностью. Анализ продуктов радиолитиза проводили на  $NO_2^-$  до и после отжига фотокалориметрически по методу диазотирования сульфаниловой кислоты [2]. Полученные результаты представлены на рисунке. О количестве отжигаемых продуктов судили по разнице в результатах анализов до и после отжига.

Из рисунка видно, что количество отжигаемых продуктов в чистом  $CsNO_3$  (кривые 3 и 4) так же, как и в нитратах щелочных металлов без добавки и с добавкой двухвалентных катионов [3], стре-



Влияние дозы и добавки 1,0 мольн.%  $\text{CO}_3^{2-}$  на накопление продуктов радиолиза при  $25^\circ\text{C}$  и послерадиационный 2-часовой отжиг при  $170^\circ\text{C}$  в облученном протонами нитрате цезия:

- 1 - содержание  $\text{NO}_2^-$  в препаратах с добавкой до отжига;
- 2 - то же после отжига;
- 3 - содержание  $\text{NO}_2^-$  в препаратах без добавки до отжига;
- 4 - то же после отжига.

мится к насыщению с дозой облучения. Это явление было объяснено [3] тем, что отжиг в нитратах обуславливают продукты радиолиза:

$\text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_2^- (\text{O}_3^-)$ , накопление которых связано с наличием катионных вакансий в нитратах и потому может происходить лишь до определенной стационарной концентрации.

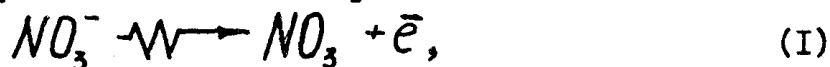
Введение добавки  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{CsNO}_3$  приводит к изменению характера отжига (кривые 1 и 2) по сравнению с отжигом в чисто  $\text{CsNO}_3$  (кривые 3, 4) и в нитратах с катионными добавками [3]. Это выражается в том, что отжиг, обнаруживаемый химическим анализом, наблюдается только после дозы более 50 Mrad. До этой дозы в процессе отжига происходит лишь исчезновение голубого окрашивания препаратов, приписываемого F-центрам. Однако стремление отжига к насыщению при увеличении дозы отмечается и в случае анионной добавки (кривые 1 и 2).

При дозах больше 50 Mrad голубое окрашивание образцов ослабевает уже в процессе облучения и постепенно становится желтым.

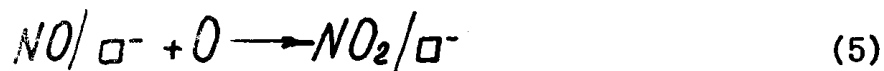
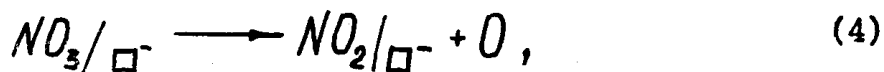
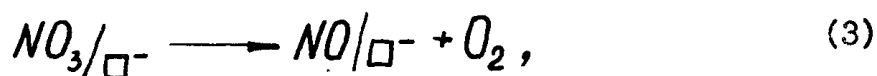
В спектрах отражения наблюдается уменьшение максимумов, приписываемых  $F$  - центрам. Это свидетельствует о разрушении этих центров.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим радиационно-химические процессы, связанные с возможным наличием анионных вакансий вследствие введения в  $CsNO_3$  двухвалентного аниона  $CO_3^{2-}$ .

С учетом наших экспериментов [1] в этом случае при облучении возможно образование  $F$  - центров.



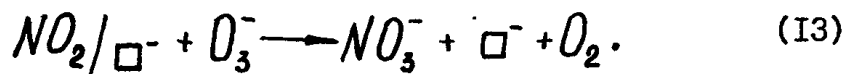
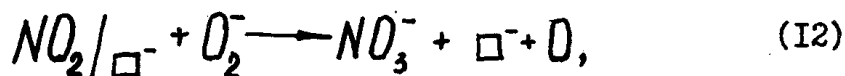
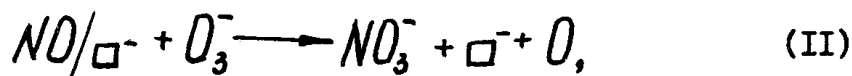
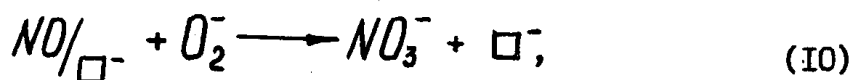
Радикал  $NO_3$  при комнатной температуре неустойчив [4] и, находясь в анионном узле, может образовать продукты:



При больших дозах происходит разрушение  $F$  -центров, о чем свидетельствует превращение голубой окраски препаратов в желтую. Поскольку желтая окраска облученных нитратов нами связывается с наличием ионов  $O_2^-$  ( $O_3^-$ ) [5], то радиационное разрушение  $F$  - центров можно представить так:

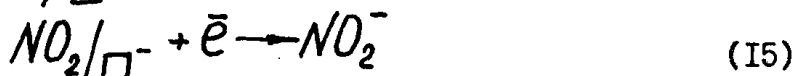
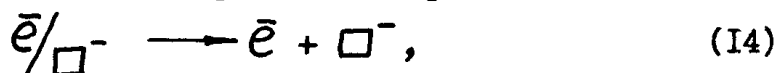


Таким образом, при больших дозах в  $CsNO_3$  с добавкой  $CO_3^{2-}$  могут образоваться продукты радиолиза:  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $O_2^-$  ( $O_3^-$ ), которые ответственны за отжиг в чистых нитратах с катионными добавками [3]. Разница лишь в том, что  $NO$  и  $NO_2$  в первом случае находятся в анионных узлах, а во втором - на катионных вакансиях. С учетом этого можно предложить следующую основную схему отжига в  $CsNO_3$  с добавкой  $CO_3^{2-}$ , облученном большой дозой:



Кроме того, атомарный кислород может вызвать частичное исчезновение нитрит-иона или рекомбинировать с образованием молекул [3]. Поскольку предельная концентрация отжигаемых продуктов в этом случае связана с начальной концентрацией анионных вакансий (количеством примесей), то становится понятным стремление количества отжигаемых продуктов к насыщению при больших дозах облучения.

Что касается отжига в  $CsNO_3$  с добавкой при малых дозах облучения, то он, вероятно, может происходить по механизму радиационного разрушения  $F$  - центров, или по реакциям:



Отсутствие разницы в химическом анализе до и после облучения в этом случае можно объяснить тем, что возможно концентрация  $F$  - центров мала или реакция (15) имеет место также при растворении в воде еще не подвергнутых отжигу образцов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Л.П.Еремин, А.Н.Обливанцев. Химия высоких энергий. 5, 459, (1971).
2. Б.В.Михальчук, Р.Е.Ошерович. Заводск. лаборатория. 9, 836, (1940).
3. Л.П.Еремин, А.Н.Обливанцев. Химия высоких энергий. 5, 527, (1971).
4. Л.П.Еремин. Кандидатская диссертация. Томск, 1970.