

ИЗМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НИТРАТА
ЦЕЗИЯ ВВЕДЕНИЕМ ДОБАВКИ КАРБОНАТ-ИОНА

Л.П. Еремин

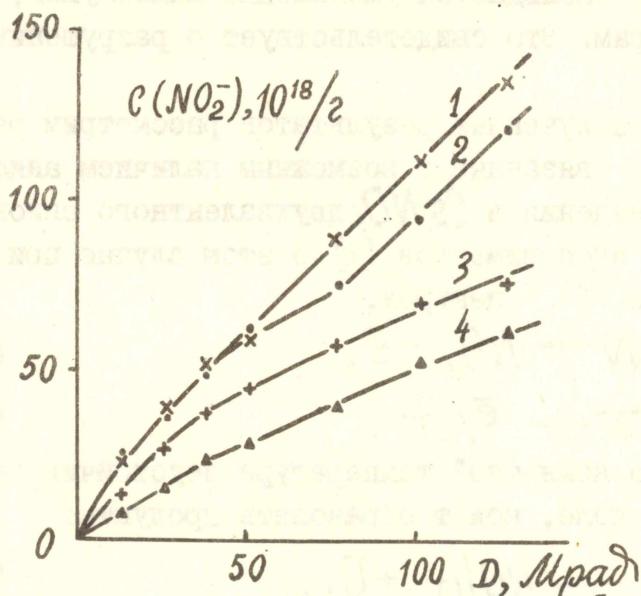
(Представлена научным семинаром кафедры
общей и неорганической химии)

Влияние анионной добавки на радиолит 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 радиолита 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 т/см². Методики облучения протонами и дозиметрии были те же, что в предыдущей работе [1]. Послерадиационный отжиг облученных при комнатной температуре образцов проводили при 170°C в течение 2 часов. Этого времени достаточно, чтобы отжиг прошел практически полностью. Анализ продуктов радиолита 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.% CO_3^{2-} на накопление продуктов радиолита при 25°C и послерадиационный 2-часовой отжиг при 170°C в облученном протонами нитрате цезия:

- 1 - содержание NO_2^- в препаратах с добавкой до отжига;
- 2 - то же после отжига;
- 3 - содержание 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 радиолита:

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

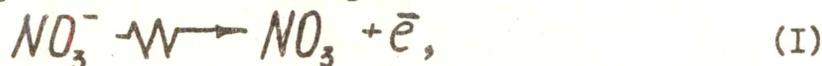
Введение добавки CO_3^{2-} в CsNO_3 приводит к изменению характера отжига (кривые 1 и 2) по сравнению с отжигом в чисто CsNO_3 (кривые 3, 4) и в нитратах с катионными добавками [3]. Это выражается в том, что отжиг, обнаруживаемый химическим анализом, наблюдается только после дозы более 50 Mrad. До этой 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.

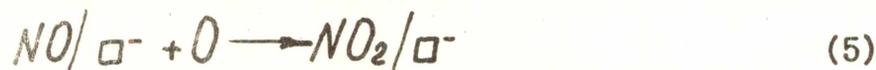
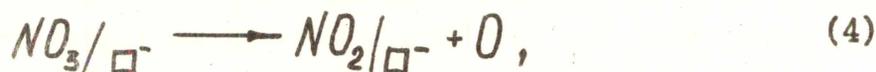
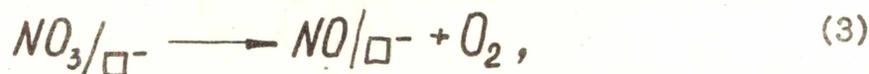
В спектрах отражения наблюдается уменьшение максимумов, приписываемых F - центрам. Это свидетельствует о разрушении этих центров.

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.



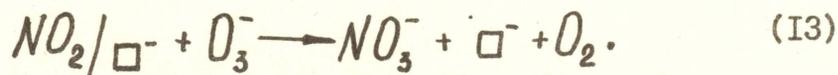
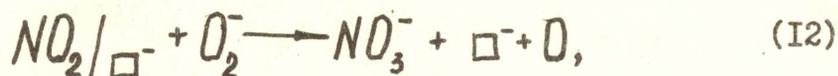
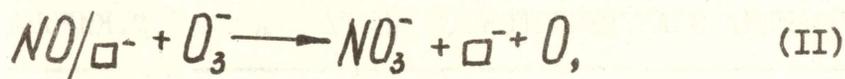
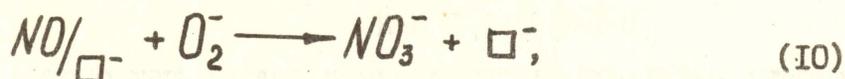
Радикал NO_3 при комнатной температуре неустойчив [4] и, находясь в анионном узле, может образовать продукты:



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:

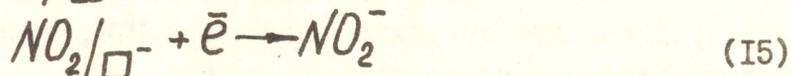
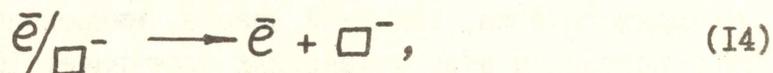


Таким образом, при больших дозах в $CsNO_3$ с добавкой CO_3^{2-} могут образоваться продукты радиолиза: NO , NO_2 , $O_2^- (O_3^-)$, которые ответственны за отжиг в чистых нитратах с катионными добавками [3]. Разница лишь в том, что NO и NO_2 в первом случае находятся в анионных узлах, а во втором - 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 (I5) 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.