

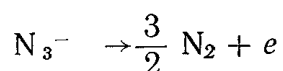
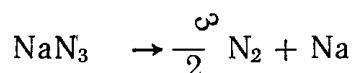
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА АЗИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. П. АБАКУМОВ, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии ХТФ)

Начальные работы по радиолizu азидов проводились в общем плане работ по изучению влияния излучения на различные классы твердых химических соединений, для выяснения общих закономерностей и особенностей протекания радиолiza в каждом классе соединений. Наиболее полно радиолiz азида натрия под действием мягкого рентгеновского излучения был изучен в работах Хилла [1, 2].

Работы ставили своей основной целью нахождение химическими методами в облученных кристаллах основных продуктов разложения. При этом предполагались возможные реакции.



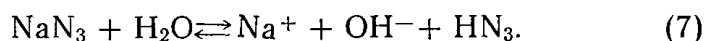
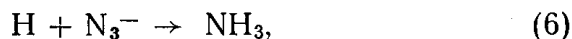
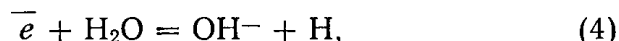
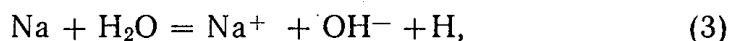
Система элементарных стадий радиолiza азида натрия разрабатывалась автором [1, 2] исходя из определения вторичных продуктов, анализируемых после разрушения кристаллической решетки растворением, с привлечением гипотез о различных взаимодействиях первичных продуктов радиолiza с растворителем. Продукты, которые были определены после растворения облученной соли NaN_3 в воде — азот, гидроксильные ионы и аммиак — находятся в соотношении 4:3:1. Состав газа после растворения облученной соли в жидком аммиаке не отличается от газа, выделенного при растворении в воде. Основные выводы, касающиеся накопления вторичных продуктов радиолiza, следующие:

1. Линейность накопления продуктов в изученной области поглощенных доз до $3 \cdot 10^{23}$ эв/г.
2. Соотношение выхода $\text{N}_2:\text{OH}:\text{NH}_3$ мало зависит от температуры облучения кристаллов азидов.
3. Весь азот удерживается матрицей азидов натрия.

В настоящей работе мы предприняли попытку разработать методы возможно более полного анализа продуктов радиолiza в результате комплексного определения продуктов радиолiza в разрушенной и неразрушенной матрице азидов.

Наиболее удобным способом анализа является, естественно, непо-

средственное определение первичных продуктов радиолиза без разрушения кристаллической решетки соли. При растворении же облученного кристалла может происходить взаимодействие продуктов радиолиза и реакции самого вещества с растворителем. В ряде случаев это может приводить к образованию ионных продуктов из радикальных, что значительно усложняет и без того достаточно сложную картину радиолиза. При растворении облученного азидата натрия идут следующие процессы:



В связи с изложенным, нами предпринята попытка непосредственного определения газообразных продуктов без разрушения азидной матрицы. Описанные ниже способы рассчитаны на определение основных продуктов радиолиза азидов с использованием одной навески соли, применяя следующую последовательность операций: определение выделенного из кристалла азота, определение удержанного кристаллом азота растворением, анализ в растворе остальных продуктов (OH^- , NH_3) и неразложившейся азидной группы.

Определение N_2

Азот образуется, вероятно, из следующих реакций:



и накапливается в кристаллической решетке. Часть азота, которая находится вблизи поверхности или образуется на поверхности, выделяется из кристалла. Выделенный азот можно определить по увеличению давления в замкнутом калиброванном объеме на установке, показанной на рис. 1.

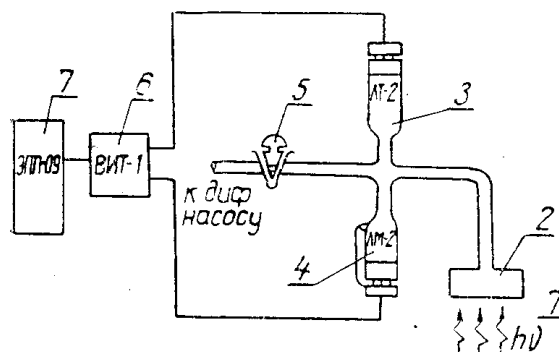


Рис. 1 Вакуумная установка для определения газа, выделяющегося при радиолизе

Навеска азиды (1) помещается в ячейку для облучения (2). Система откачивается до давления $10^{-4} + 10^{-5}$ тор и тренируется в вакууме до полного обезгаживания. Давление определяется при помощи термодатчика ЛТ-2 (3) и ионизационного манометра ЛМ-2 (4) с записью показаний на ленте самописца типа ПС или ЭПП-09 (7).

Перекрыв кран (5), снимают кривую натекания. Облучение начинают проводить, если натекание в систему либо отсутствует, либо является незначительным. Записывают кривую разложения и определяют увеличение давления ΔP по градуировочной кривой. Зная объем системы, отсекаемый краном (5), легко определить объем выделенного газа $V_{\text{выд}}$

$$V_{\text{ble}} = \frac{\Delta P \cdot V}{760}.$$

Чем больше соотношение поверхности к объему, тем больше количество азота выделяется из кристалла. Опыты, проведенные нами с кристаллами NaN_3 различных дисперсностей, показали, что при размерах кристалликов азиды меньше 50 микрон, весь азот выделяется из азидной матрицы. При дисперсностях от 100 до 1000 микрон выделяется лишь $40 \div 10\%$ от общего количества азота. Точность данного метода превосходит точность определения азота, удерживаемого в кристаллической решетке после растворения. Это дает единственную возможность определения радиолитического азота при дозах ниже 10^{19} эв/г. При больших дозах облучения возможно определение выделенного азота по потере веса препаратом, взвешенным до и после облучения с точностью до 10^{-5} г.

Определение азота, удерживаемого кристаллической решеткой

Метод, описанный в работе [3] и состоящий в определении под микроскопом пузырька газа, выделенного при растворении облученных кристаллов, обладает рядом недостатков, например, необходимость работы с монокристаллами, облученными дозой не ниже 10^{19} эв/г. Нами разработаны ячейки для определения удерживаемого азота в поликристаллических препаратах. Один из типов этих ячеек показан на рис. 2. Применение разработанных ячеек удобно тем, что дает возможность сопоставить количество азота, выделяющегося в вакуум и удерживаемого матрицей. Увеличивая навеску азиды натрия, можно добиться количественной оценки радиолитического азота в области малых доз.

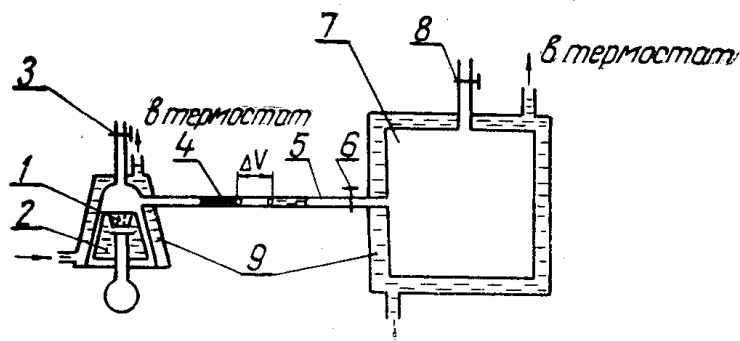


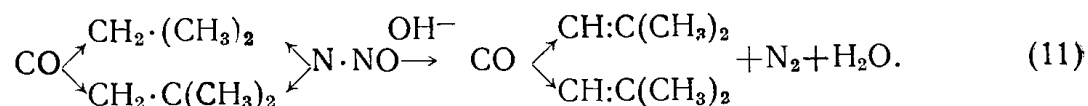
Рис. 2. Ячейка для определения малых количеств газа, выделяющегося при растворении кристалла.

При работе с ячейкой в лодочку (1) помещают исследуемую навеску и опускают ее на воду, налитую во внутренний стакан ячейки (2). При открытых кранах [3, 6, 8] вставляют внутренний стакан в пришлифованный с ним наружный. Перекрывают краны (3, 8) и термостатируют (9), когда капелька жидкости (4) в капилляре (5) установится на одном месте, лодочку с навеской опрокидывают магнитом или же любым другим способом. Газ, выделяющийся при растворении, передвинет жидкостный затвор в капилляре на новое место. Зная диаметр капилляра и величину перемещения, легко определить объем выделенного азота. Форбаллон (7) предохраняет систему от колебаний атмосферного давления. Длительность определения зависит от скорости растворения и составляет в среднем 1—2 часа. При конструировании и работе необходимо придерживаться следующих рекомендаций: объем свободного пространства над плавающей лодочкой должен быть сведен до минимума; при выведении капилляра из горизонтального положения капля жидкости должна свободно без остановки перемещаться вдоль капилляра. Используя катетометр, можно определять изменения объема, меньше 1 мм³, при диаметре капилляра 1 мм. Повысить точность можно также проведением измерений под пониженным давлением в системе. Для измерения больших количеств газа необходимо увеличить диаметр капилляра и его длину.

В ячейках, типа показанных на рис. 2, можно проводить аналитические определения при условии, если реакция сопровождается выделением или поглощением газа. Границы применимости определяются количеством выделенного газа и его составом. В случае совместного выделения водорода и азота объем водорода может быть определен сжиганием, пропуская разряды между платиновыми электродами, впаянными в пространство над лодочкой.

Определение OH⁻

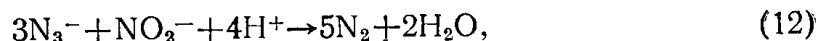
Определение основано на катализе некоторых реакций ионами гидроксила. При этом необходимо, чтобы катализ был специфически основной и катализируемая реакция происходила с выделением газа. Этому условию удовлетворяет реакция разложения нитрозоацетонами под действием щелочей [4].



Разложение происходит по реакции первого порядка до концентрации OH⁻ около 0,05 N, константа скорости не зависит от вида щелочи. Определение щелочи основано на прямой зависимости скорости разложения (в нашем случае объема выделенного газа) от концентрации иона гидроксила.

Определение неразложившейся азидной группы

Определение основано на реакции



метод применим при разложении порядка 10% для сведения баланса по всем продуктам.

Используя вышеописанную последовательность операций, мы изучим кинетику радиолиза NaN₃ в полях рентгеновского и протонного

излучения и некоторые вопросы влияния примесей на радиационную стабильность NaN_3 . Полученные при этом результаты составляют содержание работы [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Heal, Can. G. Chem, **31**, № 12, 1153 (1953).
2. H. G. Heal, Trans. Far. Soc. **53**, 210, (1957).
3. H. G. Heal, Nature, **172**, 30, (1953).
4. Райдил и Тейлор. Катализ в теории и практике. Госхимтехиздат, (1933).
5. Е. П. Абакумов, Ю. Д. Захаров. Кинетика и катализ, в печати