

Радиолиз перхлората калия.
Спектры ЭПР и оптические спектры

А.А.Васильев, Ю.Н.Сафонов, Ю.А.Захаров, Л.В.Сериков

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В работах [1,2] изучались продукты радиационно-химического разложения перхлората калия после растворения облученной соли в воде.

Были обнаружены хлорат, хлорит, молекулярный кислород, хлорид, гипохлорит, двуокись хлора и, кроме того, показана возможность присутствия ClO_2 (Cl_2O_6) и окислов калия. Аналогичные результаты получены и в более ранних работах [3,4].

Т.Коулсом [5,6] измерялись спектры ЭПР облученного перхлората калия при комнатной температуре и были обнаружены радикалы ClO_2 и ClO_3 .

Детальный анализ спектра ЭПР двуокиси хлора проведен в [7]. В [8] и [9] изучалось парамагнитное поглощение KClO_4 облученного при низкой температуре. Полученные спектры приписаны радикалу ClO_4 , а в [9] делается предположение о существовании перекисного радикала $\text{O}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{O}$. В этой же работе при комнатной температуре установлено образование под действием ультрафиолетового света в облученных образцах парамагнитного центра, идентифицированного, как $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}$.

Там же была сделана попытка исследовать оптические спектры отражения облученных поликристаллических образцов KClO_4 и отмечены полосы поглощения с максимумами на 360 нм и 385 нм, отнесенные к двуокиси хлора и перекисному радикалу $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}$, соответственно.

В работе [10] обнаружен при низких температурах парамагнитный центр, идентифицированный, как двухзарядный ион ClO_4^{2-} .

В настоящей работе нами предприняты усилия по определению продуктов радиоллиза перхлората калия и исследованию их вторичных реакций с использованием методов оптической спектрофотометрии и электронного парамагнитного резонанса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались как поликристаллические образцы перхлората калия, полученные многократной перекристаллизацией соли, марки "ч" с последующим просушиванием и измельчением (размеры частиц не превышали 200 мк), так и монокристаллы, выращенные методами медленного испарения или медленного охлаждения водных растворов очищенного многократной перекристаллизацией $KClO_4$.

Спектры ЭПР снимались на спектрометре РЭ-1301 и спектрометре ЭПА-2, совмещенном с ускорителем электронов ЭСГ-2,5, что позволяло регистрировать спектры в процессе облучения. Температура образца при этом регулировалась продувом газообразного азота через резонатор.

Спектры оптического поглощения получены на спектрофотометре СФ-4а. Низкотемпературные оптические спектры измерялись на спектрофотометре СФД-2 с использованием криостата, позволяющего менять температуру образца от $-196^{\circ}C$ до $+20^{\circ}C$ [18].

Источниками излучения служили ускоритель электронов ЭСГ-2,5 ($E = 1,6$ Мэв) и рентгеновская трубка З-БГМ-200, работавшая при напряжении 200 кв и при токе 20 мка.

Перхлорат меди и перхлорат серебра, синтезированные по методикам, описанным в [11], вводились в решетку $KClO_4$ сокристаллизацией из водных растворов. Концентрация доба-

вок устанавливалась полярографическим анализом растворов допированного перхлората калия.

Для определения концентраций радикалов проводилось двойное интегрирование линий в спектрах ЭПР с использованием номограмм

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Облучение вызывает появление группы полос оптического поглощения в области длин волн $230 + 700$ нм и образование ряда парамагнитных продуктов. Вид оптических спектров и спектров ЭПР зависит от условий эксперимента.

Спектры ЭПР: Вид спектра ЭПР, появляющегося при облучении электронами монокристаллов $KClO_4$ при $T = -196^\circ C$, приведен на рис. 1.

Три группы линий, обозначенные цифрами 1, 2 и 3, принадлежат трем типам парамагнитных центров.

В [8] группы линий 1 и 2 приписываются радикалу ClO_4 , находящемуся в решетке $KClO_4$ в двух магнитно-неэквивалентных положениях. Линии 3 в [10] отнесены к центру ClO_4^{2-} . Кривые накопления ClO_4^{2-} и ClO_4 (суммарная концентрация в 2-х положениях) показаны на рис. 2.

При освещении кристалла ультрафиолетовым светом (лампа ДРШ-1000), либо дневным светом линии 3 быстро уменьшаются по интенсивности и исчезают.

Нагревание до $T = -160^\circ C$ также приводит к изменению в спектре. Линии группы 1 полностью исчезают, а интенсивность линий 2 возрастает в два раза.

В интервале температур $-160^\circ C - -100^\circ C$ вид спектра качественно не меняется, однако, все линии в спектре уширяются и при $T = -120^\circ C + -100^\circ C$ линии 2, в связи с этим, не наблюдаются.

Вновь охладив образец до температуры ниже $-160^\circ C$, можно получить спектр в прежнем виде, без каких-либо изменений интенсивностей отдельных линий.

В области температур -100°C + -80°C все описанные линии спектра исчезают. Этот процесс необратим и не сопровождается одновременным появлением новых линий, которые можно было бы приписать каким-либо хлорсодержащим парамагнитным центрам. Дальнейшее нагревание образцов до комнатной температуры приводит к появлению восьми линий, принадлежащих радикалам ClO_2 , и группы перекрывающихся линий, принадлежащих, по-видимому, центрам трех типов, не содержащих ядер хлора. Для их отчетливой идентификации экспериментальных данных недостаточно. Можно лишь предполагать, что этими центрами могут быть O_3^- ; O_2^- и O_2 .

Все хлорсодержащие парамагнитные центры имеют анизотропные спектры. Вращение монокристаллов в магнитном поле приводит к расщеплению каждой линии на две компоненты, соответствующие двум магнитно-эквивалентным положениям радикалов в решетке KClO_4 . Для радикала ClO_2 такое явление впервые было обнаружено Т. Коулом [6].

Спектр ЭПР при $T = +20^{\circ}\text{C}$ включает в себя спектры радикалов ClO_2 , ClO_3 , а также группу линий от парамагнитных центров не содержащих ядер хлора. В [10] среди этих продуктов определены озонид-ион и кислород.

Послерadiационные изменения концентрации ClO_2 и ClO_3 приведены в [17]. Концентрация ClO_2 растет в течение 20 + 24 часов, а концентрация ClO_3 уменьшается. В результате этих изменений устанавливаются некоторые значения $[\text{ClO}_2]$ и $[\text{ClO}_3]$. Радиационно-химический выход двуокиси хлора, измеренный через 24 часа после облучения равен 0,45 молекул на 100 эв.

Спектры оптического поглощения и спектры отражения.

На рис. 3 (кривая I) изображен спектр поглощения кристалла KClO_4 , облученного рентгеновскими лучами

дикалов в K_2CeO_4 при $T = +20^\circ C$ показано на рис. 5 и 6. В случае допирования K_2CeO_4 ионами меди использовались монокристаллические образцы и измерялись концентрации радикалов CeO_2 и CeO_3 .

Нам не удалось получить монокристаллы перхлората калия с добавками ионов серебра, пригодных для измерений, и поэтому использовались поликристаллические образцы. В этом случае измерялась суммарная концентрация парамагнитных центров.

Измерения проводились через сутки после облучения для уменьшения ошибки, возможной из-за протекания послерадиационных процессов, которые были отмечены при изучении чистого перхлората калия. Таким образом измерялись установившиеся концентрации радикалов.

Значения этих концентраций уменьшались при введении меди и увеличивались при введении ионов серебра.

Спектры диффузного отражения также изменялись при введении добавок. Добавки меди уменьшают интенсивность спектра во всем диапазоне длин волн, причем наиболее сильно в районе максимумов 360 нм и 255 нм. Добавки ионов серебра ослабляют полосы 255 нм, 280 нм и 440 нм, одновременно увеличивая оптическую плотность в области 300 + 390 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Изучение результатов, полученных при низких температурах подтверждает правильность предположения, сделанного в [8] о существовании CeO_4 в двух магнитно-неэквивалентных положениях с разными характеристиками спектров (группы линий I и 2).

Во первых, изменения в спектре ЭПР, соответствующие переходу CeO_4 из одного состояния в другое, не сопровож-

при температуре жидкого азота дозой 2 Мрад.

Кривые 2 и 3 на этом рисунке представляют собой спектры того же образца после нагревания до $T = -100^{\circ}\text{C}$ и $T = -20^{\circ}\text{C}$, соответственно.

Максимумы поглощения расположены вблизи 255 нм, 440 нм, 530 нм и 610 нм.

Нагревание не сопровождается изменениями в спектре до $T = -160^{\circ}\text{C}$.

При $T = -100^{\circ}\text{C}$ и выше происходит ослабление полос поглощения на 610 нм и 530 нм и некоторое увеличение оптической плотности в полосе 440 нм.

Спектры поглощения монокристаллов, полученные после их облучения при комнатной температуре, приведены на рис. 4. Здесь кривая 1 — спектр, наблюдаемый через два часа после облучения. Кривые 2 и 3 получены после освещения облученных кристаллов ультрафиолетовым светом и их нагревания до $T = +60^{\circ}\text{C}$, соответственно.

Полосы поглощения в спектре имеют максимумы при 255, 280, 360 и 440 нм.

Общее ослабление поглощения, происходящее при нагреве, более заметно в области коротковолновых максимумов.

Ультрафиолетовое освещение (как нефильтрированным светом лампы ДРШ-1000, так и с полосовым светофильтром на 310 нм) наряду с ослаблением полос 255, 360 и 440 нм увеличивает поглощение в области 275 нм + 350 нм.

Спектры диффузного отражения облученного порошка перхлората калия отличаются от спектров поглощения монокристаллов относительными значениями оптической плотности в разных участках спектра и четкостью отдельных максимумов поглощения. Максимум на 360 нм в этом случае не проявляется.

Влияние добавок ионов меди и серебра.

Влияние вводимых сокристаллизацией добавок перхлората меди и перхлората серебра на значения концентраций ра-

даются какими-либо изменениями оптических спектров. Во-вторых, при ультрафиолетовом освещении образцов можно наблюдать обратный переход, хотя и без количественного соответствия.

Высокая фоточувствительность продукта дающего линии 3 (рис. I) в спектре ЭПР при -196°C не противоречит его идентификации как $\text{ClO}_2^{\cdot-}$.

Уширение линий спектра при повышении температуры вызвано, по-видимому, размораживанием вращательных степеней свободы и усреднением сильно анизотропных спектров.

Полосы поглощения, наблюдаемые в ультрафиолетовой и видимой областях оптического спектра при разных температурах могут быть отнесены к отдельным продуктам радиолиза исходя из приведенных ниже соображений.

Полоса с максимумом на 255 нм может быть приписана ионам хлорита.

Хлорит является одним из продуктов радиолиза KClO_4 . Максимум поглощения ClO_2^- как в водных растворах, так и в твердых хлоритных матрицах [12] лежит вблизи 255 нм.

Поглощение в области 280 нм, по-видимому, обусловлено существованием в облученном KClO_4 монов гипохлорита, имеющих близкую полосу поглощения и в облученных хлоратах и в водном растворе. Частично поглощение в этой области вызвано ионами хлорита, полоса которого имеет перегиб вблизи 280 нм [12,13].

Полоса на 360 нм принадлежит двуокиси хлора. Для такого утверждения имеются следующие основания: спектр ClO_2 в газовой фазе, в растворах и твердых матрицах имеет максимум поглощения около 355 + 360 нм; нагреванием, ультрафиолетовое освещение и введение добавок одинаково влияют на интенсивность этой линии и спектр ЭПР ClO_2 .

Полоса 440 нм: близкая по положению полоса поглощения (максимум 450 + 460 нм) наблюдалась многими авторами в облученном KClO_4 [12-14]. Её приписывают либо озону

нид-ионам [13], либо шестикиси хлора [12], либо электронному центру окраски, аналогичному F-центру в щелочно-галогидных кристаллах [14]. Однако, в перхлорате калия полоса 440 нм не может быть однозначно отнесена к O_3^- или Cl_2O_6 .

Шестикись хлора образуется из трехокиси, но в образцах $KClO_4$, облученных при $-196^\circ C$, заметных количеств ClO_3 в спектрах ЭПР не наблюдается, тогда как есть сильное поглощение на 440 нм. Было бы трудно объяснить образование большого количества Cl_2O_6 в этом случае.

Озонид ион является парамагнитной частицей, и изменение оптической плотности в полосе его поглощения должно было бы сопровождаться соответствующими изменениями спектра ЭПР при нагревании и ультрафиолетовом освещении. Но такого соответствия не наблюдается.

Таким образом, отнесение этой полосы к поглощению электронными центрами окраски оказывается наиболее вероятным. Оно подтверждается также тем, что при понижении температуры максимум сдвигается в область более коротких длин волн, что характерно для полос F-центров в щелочно-галогидных кристаллах.

Полосы с $\lambda_{max} = 530$ нм и 610 нм, существующие при $T < -100^\circ C$, принадлежат, по-видимому, электронно-избыточным центрам. Одним из них может быть двухзарядный ион ClO_4^{2-} . Другим, видимо, является электрон, захваченный неглубокой ловушкой.

Некоторое увеличение интенсивности полосы 440 нм при термическом разрушении полос 610 нм и 530 нм можно объяснить переходом части захваченных электронов из мелких ловушек в более глубокие.

Вычитание спектров при $T = -196^\circ C$ и $T = -100^\circ C$ показывает существование поглощения с максимумом около 260 нм термически нестабильным продуктом, которым, возможно, является четырехкись хлора.

Как показано в [15] увеличение оптической плотности при длине волны 320 нм под действием ультрафиолетового

света вызвано образованием ионов Ce_2^{+} . Но поглощение в районе 300–340 нм существует и тогда, когда дихлорид ионов нет, причем, при введении ионов серебра его интенсивность увеличивается. Не исключена возможность, что ответственность за это поглощение несет трехокись хлора.

Результаты исследования оптического поглощения и парамагнитного резонанса с учетом проведенной интерпретации спектров могут дать некоторые сведения о механизме процессов, протекающих в KCeO_4 при облучении.

Имеется существенная разница между оптическими спектрами и спектрами ЭПР, полученными при $T = -196^\circ\text{C}$ и $T = +20^\circ\text{C}$.

Нагревание облученных образцов от температуры жидкого азота до комнатной температуры сопровождается изменениями как в оптических спектрах так и в спектрах ЭПР в направлении уменьшения этого различия.

Принимая во внимание, что первичные процессы взаимодействия квантов излучения с молекулами вещества не зависят от температуры, можно считать, что многие продукты, наблюдаемые при $T = +20^\circ\text{C}$, образуются в результате вторичных реакций.

Существование конкурирующих путей превращения первичных продуктов радиолиза в конечные может привести к различию составов конечных продуктов в случае облучения при разных температурах. Изменение экспериментальных условий может сместить процесс в сторону той или иной конкурирующей реакции, изменив, таким образом, относительные выходы продуктов.

Имеющиеся в [16] данные по измерению радиационно-химических выходов основных химически анализируемых продуктов радиолиза KCeO_4 при разных температурах облучения показывают, что наблюдаемые изменения невелики. Это может

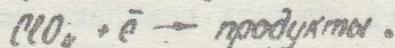
быть следствием либо существования лишь одного основного пути вторичных превращений, либо образования одних и тех же конечных продуктов посредством различных реакций.

Трехокись хлора, наблюдаемая методом ЭПР, и образующаяся со значительным выходом (при МД- $10 \frac{\text{мрад}}{\text{мин}}$

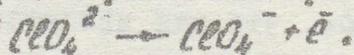
$[Q_{\text{тол}}] = 0,8$ молекул на 100 эв) при комнатной температуре, отсутствует в KClO_4 , облученном при -196°C . Выход же двуокиси хлора (концентрация изменялась через 24 часа после облучения при $T = +20^\circ\text{C}$) уменьшается от 0,45 до 0,11 молекул на грамм при понижении температуры облучения не от $+20^\circ\text{C}$ до -196°C . Следовательно, во-первых, ClO_2 и ClO_3 не являются первичными продуктами радиолиза и, во вторых, существует реакция (или группа реакций), конкурирующая с реакциями их образования и протекающая при более низкой температуре. Если образование ClO_3 происходит по реакции:



то конкурирующей реакцией будет:



Участвующие в этой реакции электроны освобождаются при разрушении центров окраски или при протекании реакции:



В процессе облучения это могут быть термализованные электроны, образовавшиеся за счет действия ионизирующего излучения. Участие ClO_4 в реакции с электронами приводит к нелинейному характеру кривой накопления ClO_4 .

С ростом концентрации ClO_4 конкуренция между этим процессом и реакцией акцептирования электронов анионами усиливается, приводя к уменьшению выхода ClO_4^{2-} .

Дефекты кристаллической структуры, захватывая электроны, также влияют на эти реакции, на начальной стадии радиолиза, когда их концентрация существенна.

Молекулы трехокиси хлора могут участвовать в нескольких параллельных реакциях, рассмотренных в [17].

Образование двуокиси хлора по реакции:



показано, так как гибель радикалов CeO_4 по спектрам ЭПР всегда наблюдается значительно раньше образования заметного количества CeO_2 . Постерадиационное накопление двуокиси хлора может происходить по схеме:



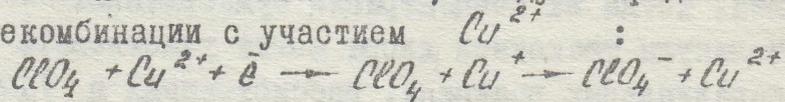
Таким образом может найтись объяснение тот факт, что наблюдаемое увеличение концентрации CeO_2 не равно уменьшению концентрации CeO_3 .

Хлорат, хлорит и гипохлорит являются либо продуктами реакций рекомбинации электронов с радикалами CeO_4 , CeO_3 , CeO_2 , либо образуются при распаде возбужденного аниона CeO_4^{-*} , который по данным [1-4] является одним из первичных продуктов взаимодействия излучения с перхлоратом калия.

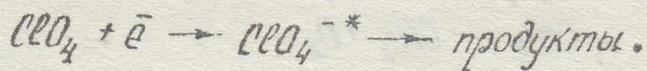
Характер влияния вводимых в решетку KCeO_4 добавок на состав и выходы продуктов радиолитического распада может определяться различными процессами. В разных случаях наиболее существенными могут быть либо донорно-акцепторные свойства добавок, либо характер изменения ими дефектности кристаллической решетки или их способность служить центрами рекомбинации электронов с радикалами, либо какие-то другие свойства.

Увеличение радиационно-химических выходов радикалов ионами серебра вызывается тем, что они являются акцепторами электронов и своим присутствием в решетке уменьшают вероятность рекомбинации электронов с радикалами.

Общее ослабление спектров диффузного отражения облученного KCeO_4 и уменьшение выходов CeO_2 и CeO_3 ионами Cu^{2+} можно объяснить преимущественным их действием в роли центров рекомбинации, а также возможным уменьшением концентрации анионных вакансий в допированных образцах. Влияние ионов Cu^{2+} , как акцепторов электронов, в данном случае компенсируется преобладающими процессами противоположного направления. Принимая такое объяснение, следует предположить, что реакция рекомбинации с участием Cu^{2+} :



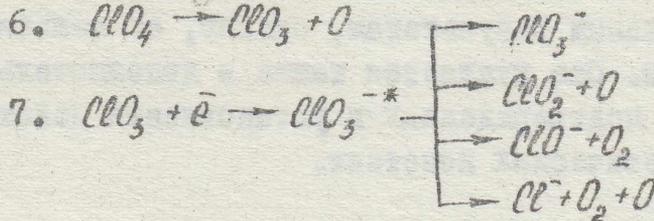
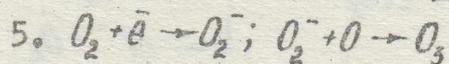
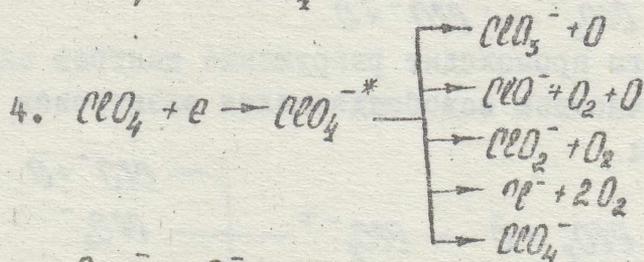
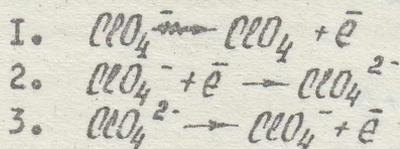
не носит диссоциативного характера, в отличие от реакции:

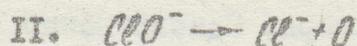
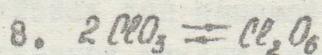


Изменения спектра оптического поглощения под действием ультрафиолетового света обусловлены уменьшением концентрации центров окраски ($\lambda_{\text{макс}} = 440 \text{ нм}$), двуокиси хлора ($\lambda_{\text{макс}} = 360 \text{ нм}$), хлорита ($\lambda_{\text{макс}} = 255 \text{ нм}$). Возрастающие оптической плотности при 320 нм, вызываемое накоплением Cl_2^- маскирует возможное уменьшение поглощения в этой области за счет разрушения трехокси хлора. Одновременно с распадом двуокиси хлора, трехокси хлора и хлорит-ионов вследствие прямого действия ультрафиолетового света протекают реакции ClO_2 и ClO_3 с освобождающимися из ловушек электронами. Дихлорид-ионы образуются из хлорида и атомарного хлора, являющегося продуктом распада двуокиси хлора,

Судя по оптическим спектрам, нагревание приводит к сильному уменьшению концентрации большинства наблюдаемых продуктов. Это происходит по следующим причинам: хлорит и гипохлорит переходят в хлорид и кислород, центры окраски распадаются, и освобождающиеся электроны, рекомбинируя с радикалами ClO_2 и ClO_3 , образуют продукты, превращающиеся в хлорид, кислород и хлорат.

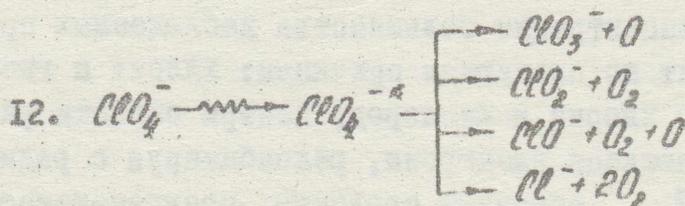
Используя изложенные результаты и данные работ [1-3, 10, 15, 17], можно сделать вывод о протекании в процессе радиационно-химического разложения перхлората калия следующих реакций:



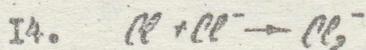
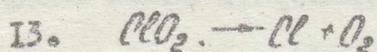


Дефекты решетки, захватывая электроны, образуют центры окраски.

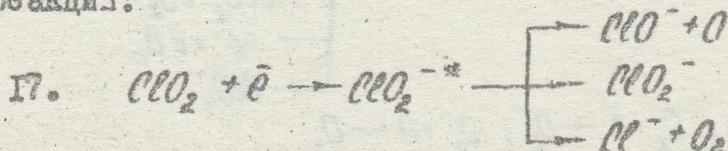
Некоторые продукты могут, по-видимому, образоваться при распаде возбужденных анионов по реакции:



Ультрафиолетовый свет инициирует в облученном KCeO_4 следующие реакции:



Кроме этого происходит разрушение центров окраски с последующим участием освобождающихся электронов в реакции (7) и реакции:



Приведенная схема реакций не противоречит имеющимся экспериментальным результатам, однако, её нельзя считать исчерпывающей. Она нуждается также в дополнительных экспериментальных подтверждениях и установлении действительных значений кинетических констант.

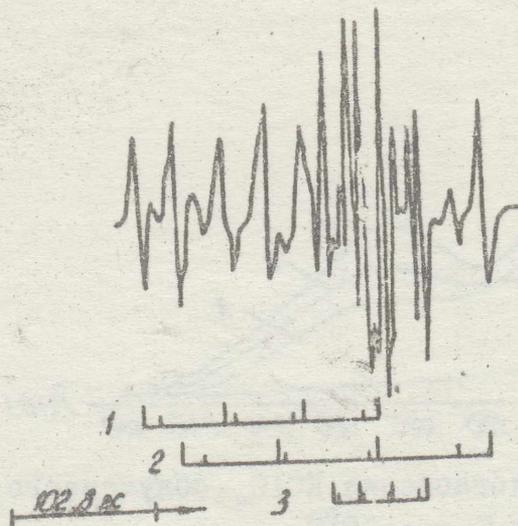


Рис.1. Спектр ЭПР при $T = -196^{\circ}\text{C}$

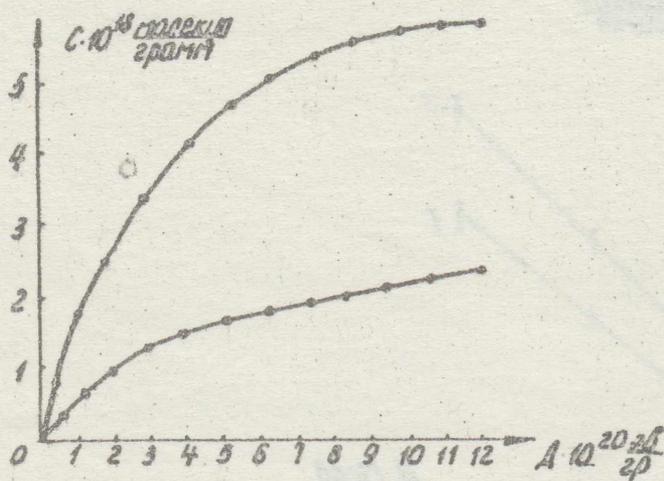


Рис.2. Накопление ClO_4 (1) и ClO_4^{2-} (2).

$T = -196^{\circ}\text{C}$

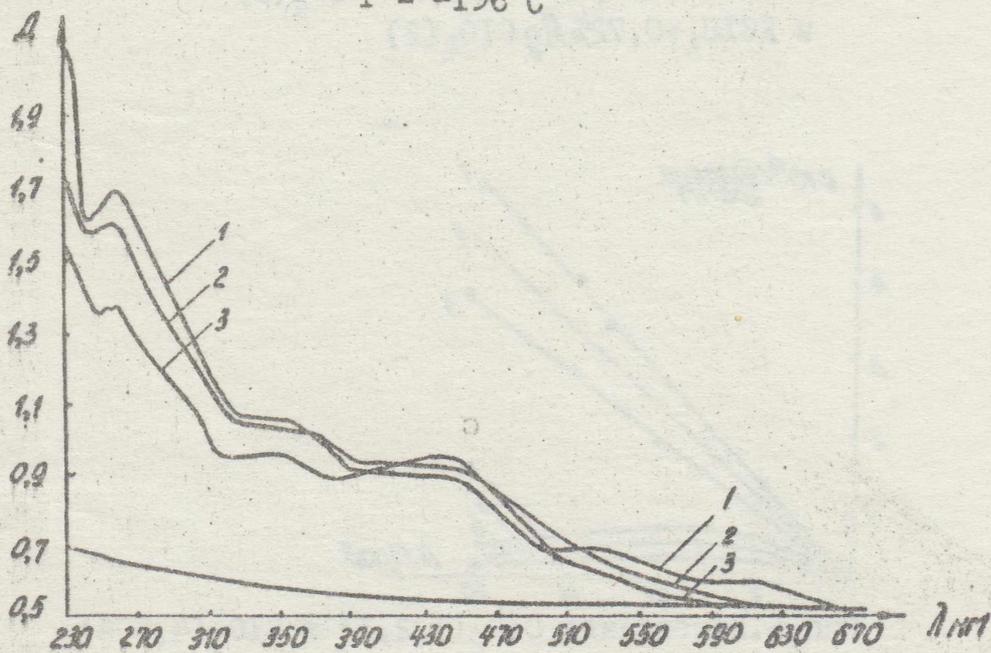


Рис.3. Оптическое поглощение KClO_4 , облученного при -196°C

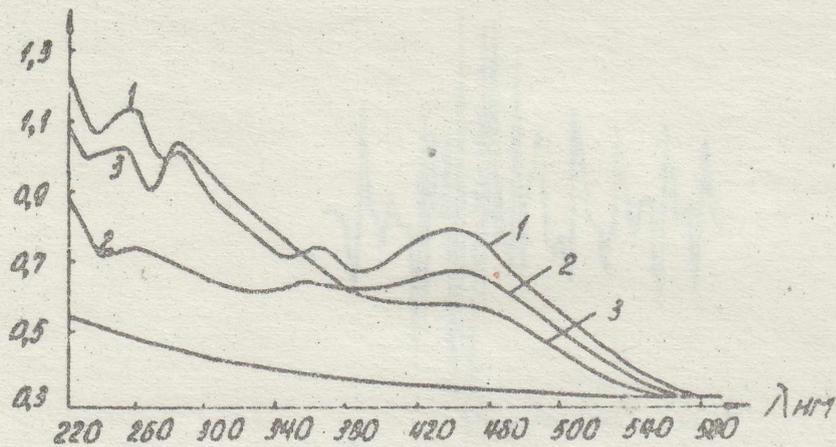


Рис. 4. Оптическое поглощение KClO_4 , облученного при $T = +20^\circ\text{C}$

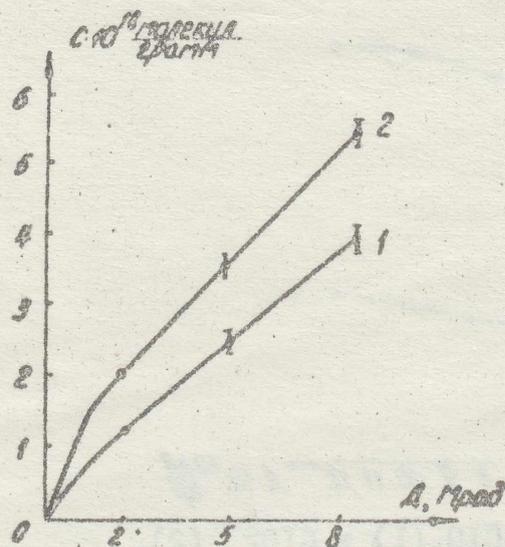


Рис. 5. Накопление радикалов в KClO_4 (1) и $\text{KClO}_4 + 0,72\% \text{AgClO}_4$ (2)



Рис. 6. Накопление SiO_2 (1, 2, 3) и SiO_3 (4, 5, 6) в KClO_4 , $\text{KClO}_4 + 0,16\% \text{Cu}(\text{SiO}_4)_2$ и $\text{KClO}_4 + 0,36\% \text{Cu}(\text{SiO}_4)_2$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *L. A. Prince, E. R. Johnson, J. Phys. Chem,* 69, 359, 1965.
2. *L. A. Prince, E. R. Johnson, J. Phys. Chem,* 69, 375, 1965.
3. *H. G. Heol, Canad. J. Chem,* 31, 91, 1953.
4. А.С.Баберкин, Сб. Действие ионизирующего излучения на неорганические и органические соединения, М., 1958, стр.193.
5. *C. Geller, T. Cole, Chem Eng News,* 39, 38, 1961.
6. *T. Cole, Proc Nat Acad Sci U. S.,* 46, 506, 1960.
7. *J. R. Byberg, S. J. K. Jensen, L. T. Mons, J. Chem Phys,* 46 (1), 131, 1967.
8. *J. R. Houston, J. Chem. Phys.,* 45, 1800, 1966
9. *R. C. Eochus, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc.*
A. 1968, 1704,
10. А.А.Васильев, Л.В.Сериков, Д.А.Захаров. Изв. ТПИ (в печати).
11. И. Шумахер. Производство и применение перхлоратов, М., 1963.
12. *H. G. Heol, Canad. J. Chem,* 37, 5, 979, 1959.
13. *J. C. Fayet, B. Thieblemont, C. R. Acad. Sci,*
AB262 (1), В 60-2
14. *C. Romosostey, S. B. S. Sastey, J. Phys. Chem, Sol.,*
29 (2), 399, 1968.
15. *J. C. Fayet, B. Thieblemont, C. R. Acad. Sci,* 1969, 268(2) В177.
16. Ван-Ван-Синь, Л.Т.Бугаинко, В.Н.Белевский, ЖФХ, II, 2764, 1966.
17. А.А.Васильев, Д.А.Захаров, Л.В.Сериков, настоящий сборник стр.
18. Л.В.Сериков, Ю. Сафонон, Д.А.Захаров, Настоящий сборник, стр.