

О радиоллизе оксалата, сульфата и роданида серебра

В.В. Свиридов, Т.М. Пушкарева, Г.А. Браницкий
(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Радиоллиз оксалата серебра изучался ранее. Было установлено, что основными продуктами радиоллиза являются металлическое серебро и углекислый газ. Электронномикроскопические данные свидетельствуют о том, что радиолитическое серебро выделяется преимущественно на дефектных участках поверхности кристаллов оксалата серебра в виде частиц с размерами, не превышающими 0,1 мкм [1].

В данной работе приводятся результаты сравнительного исследования радиоллиза оксалата и двух других серебряных солей – сульфата и роданида, – действие на которые ионизирующих излучений ранее не изучалось.

Оксалат серебра был получен приливанием 0,5 н раствора AgNO_3 ("ч.д.а.") в 0,5 н раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ("х.ч."), взятый в небольшом избытке. Сульфат серебра марки "ч.д.а." перед проведением опытов был дважды перекристаллизован из концентрированной серной кислоты. Роданид серебра получен по методике, описанной в [2].

Условия синтеза образцов и работы с ними исключали их возможное засвечивание под действием видимого света.

Все образцы облучались на воздухе γ -лучами Co^{60} с энергией 1,25 Мэв. Мощность дозы во всех опытах составляла 360 р/сек. Сразу после облучения образцы подвергались химическому анализу, а также рентгенографическому и электронномикроскопическому исследованиям. Рентгенограммы снимались на $\text{Si}\alpha$ – излучении дифрактометра УРС-5(И). Электронномикроскопическое исследование проводилось на приборе ЭМ-7. В этом случае препарирование образцов производилось, хорошо оправдавшим себя в подобных исследованиях, методом угольных или платино – угольных реплик с извлечением частиц серебра [3].

Для проведения химического анализа определенная навеска облученной соли растворялась в аммиаке, после чего определялось количество серебра перешедшее в раствор по методу Фольгарда или с помощью мембранного сульфид-селективного электрода СР-*S*-7II [4].

Результаты химического анализа показали, что основным твердым продуктом радиоллиза всех изучавшихся солей серебра является металлическое серебро. В порядке увеличения радиационной устойчивости образцы располагаются в последовательности $\text{--Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 < \text{Ag}_2\text{SO}_4 < \text{AgCNS}$ (табл. I).

Таблица I

Сравнение радиационной устойчивости
солей серебра

Доза Мрад	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$		Ag_2SO_4		AgCNS	
	Процент разложения соли серебра					
	сухой	влажный	сухой	влажный	сухой	влажный
10	1	2	0,3	0,5	—	0,1
100	10	19	6	9	1	3
200	34	52	15	20	5	10

Следует отметить, что рентгенографически серебро обнаруживается лишь при значительном его содержании в облученной соли. При облучении оксалата серебра радиолитическое серебро обнаруживается рентгенографически при дозах облучения не менее 160 Мрад, когда его содержание составляет 24%. При облучении этого вещества меньшими дозами наблюдается лишь постепенное уменьшение интенсивности всех интерференционных линий, принадлежащих решетке ос-

нового вещества. В заметной мере сходная картина наблюдалась нами в случае сульфата и роданида серебра: наиболее интенсивная линия металлического серебра с $d = 2,36 \text{ \AA}^0$ на рентгенограммах облученного Ag_2SO_4 начинает проявляться после облучения дозой не менее 240 Мрад, что соответствует 24% разложению соли. В случае роданида серебра на рентгенограммах облученной соли в первую очередь и более четко проявляются линии, соответствующие Ag_2S с наиболее характерными межплоскостными расстояниями 2,34 и 2,59 $\text{\AA}$, а затем — линии, соответствующие металлическому серебру.

Сравнительное исследование ИК-спектров исходных и облученных образцов $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Ag_2SO_4 и AgSCN показало, что при радиолизе $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, начиная с дозы 1 Мрад, происходит уменьшение интенсивности основных полос поглощения, принадлежащих оксалат-ионам и появление слабых полос, принадлежащих молекулам CO_2 . Присутствие последних в ИК-спектрах однозначно свидетельствует о том, что газообразные продукты радиолиза $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, по крайней мере частично, удерживаются в решетке соли. При облучении сульфата и роданида серебра, начиная с 5 Мрад, также наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, соответствующих колебательным частотам SO_4^{2-} ($\nu = 620 \text{ см}^{-1}$ и 1115 см^{-1}) и SCN^- ($\nu = 2150 \text{ см}^{-1}$). При облучении роданида, кроме того, появляются новые полосы поглощения с $\nu' = 620 \text{ см}^{-1}$ и $\nu'' = 1110 \text{ см}^{-1}$, которые возможно принадлежат ионам SO_4^{2-} , образующимся за счет окислительных процессов с участием кислорода воздуха, сопровождающего радиолиз. Однако вопрос о происхождении этих полос спектра требует дополнительного исследования.

Результаты проведенного электронномикроскопического исследования формирования серебряных частиц на поверхности облученных гамма-лучами образцов оксалата, сульфата и роданида серебра поз-

волили установить следующее.

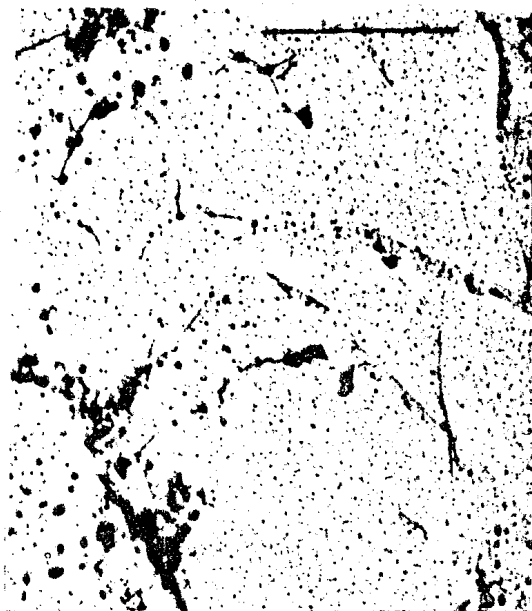
1. При радиолизе всех исследованных солей уже при сравнительно небольших дозах облучения порядка 1 Мрад, когда продукты радиолиза еще не обнаруживаются методами химического анализа, на поверхности кристаллов образуются мельчайшие частицы серебра в виде зерен с размерами, немногим превышающими разрешающую способность электронного микроскопа (30-100 Å). Существенным является то, что эти частицы весьма неравномерно покрывают поверхность исследуемых образцов: на участках, содержащих большее число видимых в микроскоп нарушений в виде поверхностных бугорков, ямок травления, толстых линий роста, этих частиц больше; здесь они образуют целые скопления (рис. 1а, б, в). Различия в картинах, которые наблюдаются в случае радиолиза исследованных солей заключается лишь в скорости покрытия поверхности образцов частицами металлического серебра, возрастающей в ряду $\text{AgCVS} < \text{Ag}_2\text{SO}_4 < \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

2. Частицы металлического серебра прекращают свой рост, достигнув в случае всех трех солей размеров порядка 0,05-0,07 мкм, и средние размеры этих частиц при увеличении дозы облучения практически не изменяются, а происходят только увеличение их общего числа на поверхности облученных кристаллов. При облучении дозами порядка 200 Мрад частицы металлического серебра сливаются с образованием агрегатов, а часто и более крупных глобул. Тем не менее, нами не наблюдалось образование сплошной пленки металла.

Рассмотренные картины радиолиза исследованных солей серебра в заметной мере сходны с ранее описанными картинами фотолиза и радиолиза $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [1,5]. Это сходство прежде всего проявляется в структурной чувствительности процесса, поскольку вероятность начала реакции на различных участках поверхности оказывается неодинаковой. Процессы разложения локализуются в первую очередь на несо-



а



б



в



г

Рис. 1.

Наиболее типичные электронномикроскопические снимки поверхности облученных γ -лучами солей серебра.

Облучение на воздухе: а - $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, б - AgCN , в - Ag_2SO_4 .

Облучение в присутствии воды: г - AgCN . Доза 10 мрад.

вершинных участках поверхности кристаллов, обладающих избыточной свободной энергией. Это, очевидно, связано с меньшей вероятностью протекания на дефектах по сравнению с регулярными участками кристаллической решетки, процессов рекомбинации первичных продуктов, образующихся в твердом веществе под действием облучения. Прекращение роста частиц металлического серебра по достижении ими определенного критического размера характерно для всех исследовавшихся нами солей серебра и наблюдалось не только при радиолизе, но и при фотолизе [5]. Возможно, частицы серебра прекращают расти вследствие рекристаллизационных процессов на границе металл-соль, хотя в работах В.В.Болдырева и сотрудников [6] это явление объясняется как результат уменьшения в некоторой области решетки вокруг растущих зародышей серебра концентрации межузельных ионов Ag^+ , участвующих в процессе роста частиц металла.

Радиолиз влажных образцов $Ag_2C_2O_4$, Ag_2SO_4 , $AgCN$, а также образцов этих солей, находящихся под слоем воды, происходит более эффективно, чем высушенных (табл. I). Особенно значительно сказывается наличие воды на радиолизе оксалата серебра.

Во всех случаях одинаковым образом проявляется влияние воды и на характер локализации реакции и особенности её протекания. При радиолизе в присутствии воды также, как при радиолизе сухих солей, наблюдаются картины декорирования радиолитическим серебром поверхностного микрорельефа (рис. I г). Однако, образующиеся частицы металлического серебра имеют большие размеры (0,1 мкм), чем при радиолизе сухих солей.

Эффективность радиолиза исследовавшихся солей в водном растворе $AgNO_3$ оказалась еще более значительной, чем при облучении этих солей в воде, а прекращение роста частиц серебра происходит по достижении ими размеров порядка 0,2 мкм.

Большая эффективность радиоллиза солей серебра в присутствии воды дает основание предполагать, что в этих условиях существенную роль играют ионы серебра, переходящие в раствор или адсорбированные на поверхности кристаллов. Обладая большой подвижностью, эти ионы легко разряжаются на частицах серебра, находящихся в тесном контакте с решеткой соли. С этим согласуется тот факт, что присутствие ионов серебра в воде способствует ускорению радиоллиза. Причиной прекращения роста частиц серебра в данном случае, вероятно, является возможность отслаивания частиц серебра от кристаллов соли, связанная с тем, что наиболее благоприятные условия для растворения кристаллов существует на границе соль-металл-вода, где переходящие в раствор ионы Ag^+ могут сразу же присоединиться к растущей частице металла.

В ы в о д ы

Проведено исследование радиоллиза оксалата, сульфата и роданида серебра под действием гамма-лучей. Установлено, что радиационная чувствительность этих солей уменьшается в ряду $Ag_2C_2O_4 > Ag_2SO_4 > AgCN$. Вода вызывает заметное ускорение радиоллиза.

Электронномикроскопическое исследование показало, что при радиоллизе всех исследованных солей как высушенных, так и находящихся под слоем воды, частицы серебра выделяются неравномерно на поверхности кристаллов, преимущественно на наиболее дефектных участках, и прекращают рост по достижении определенных размеров (порядка 0,05 – 0,07 мкм в случае радиоллиза сухих солей и порядка 0,1 мкм при радиоллизе солей, находящихся под слоем воды).

Л и т е р а т у р а

1. Г.А.Браницкий, В.В.Свиридов. В сб. "Гетерогенные реакции и реакционная способность". Изд. "Вышая школа", Минск, 1964, 166.
2. Г.Брауэр. Руководство по препаративной неорганической химии, Изд. ИЛ., М., 1956, 326.
3. Г.С.Грицаенко, Б.Б.Звягин, Р.В.Боярская, А.И.Горшков, Н.Д.Самотоин, К.Е.Фролова. Методы электронной микроскопии минералов. Изд. "Наука", М., 1969.
4. Е.Е.Хаваш. Области применения ионообменных мембранных электродов. Будапешт, 1968.
5. Г.А.Браницкий, В.В.Свиридов, А.И.Лесникович. В сб. "Гетерогенные реакции и реакционная способность". Изд. "Вышая школа", Минск, 1964, 149.
6. В.В.Болдырев, В.И.Ерошкин, В.Т.Письменко, И.А.Рыжак, А.А.Медведский, И.В.Шмидт, Л.М.Кефели. Кинетика и катализ, 1968, 2, вып. 2, 260.