

ЛИТЕРАТУРА

1. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. – М.: Наука, – 1978. – 328 с.

2. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. – М.: Издательство литературы – 1948.

3. Зяблов А.Н., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Кажущиеся молярные объёмы и реологические свойства аминокислот в водных растворах. // Журнал физ. химии, – 2003. Т.77. – №12. – С. 2175-2177.

4. Новоселов Н.П., Сашина Е.С. Реологические свойства разбавленных растворов фиброина натурального шелка в оксиде N-метилморфолина // Журнал физ. химии, – 2003. Т.77. – №5. – С. 2175-2177.

РАДИОЛИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ KIO_4 , KIO_3 , KNO_2 , KNO_3 И K_2SO_4 В $KClO_4$

Т.Ю. Дробчик, Р.Ш. Халиуллин, В.А.Невоструев

Исследовано влияние примесных анионов IO_4^- и IO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- на образование первичных парамагнитных и конечных ионных хлорсодержащих продуктов радиолитического перхлората калия. Примесные анионы по-разному влияют на образование первичных парамагнитных центров и конечных продуктов. Из этого следует, что образование конечных продуктов радиолитического $KClO_4$ происходит как минимум по двум различным каналам.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее изучено образование парамагнитных центров (ПЦ) $[ClO_3^-, O^-]$, $[ClO_2, O_2]$ [1] и конечных хлорсодержащих продуктов ClO_3^- , ClO_2^- , ClO_2 , ClO^- , Cl^- [2] при облучении беспримесного $KClO_4$. Образование ПЦ также исследовано при облучении твердых растворов KNO_3 и $KClO_3$ в $KClO_4$ [3]. При этом образование стабильных хлорсодержащих продуктов радиолитического не изучалось.

Цель работы: сравнительное исследование образования ПЦ и конечных продуктов радиолитического в твердых растворах анионного замещения на основе $KClO_4$. Исследование такой корреляции необходимо для дискриминации процессов ионизации и возбуждения при образовании стабильных продуктов радиолитического.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твердых растворов KIO_3 , KIO_4 , KNO_2 , KNO_3 и K_2SO_4 в $KClO_4$ были получены при медленном охлаждении в термосах водных растворов соответствующих солей, насыщенных по $KClO_4$ при 60°C. Количественный анализ примесных анионов в необлученных кристаллах проводился по известным методикам [4-6]. Были получены гомогенные образцы, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа и тип кривой сокристаллизации, которая линейна в исследованном диапазоне концентраций примесей.

Значения концентраций примесей в использованных кристаллах приведены в таблице.

Облучение образцов производилось на изотопной (60 С°) установке РХМ- γ - 20 в жидком азоте (для исследований методом ЭПР) и на воздухе при температуре ~310К (для химического анализа). Мощность дозы, определенная дозиметром Фрикке при пересчете на дозу, поглощенную $KClO_4$, с использованием массовых коэффициентов поглощения, составила 1,92 Гр/с. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1306 в жидком азоте. Определение содержания ПЦ производилось сравнением интегральных интенсивностей сигналов исследуемых ПЦ и эталона с известным числом ПЦ (ионы Mn^{2+} в порошке MgO). Анализ суммы хлорсодержащих продуктов радиолитического облученных твердых растворов проводился нефелометрическим методом после их восстановления раствором Na_2SO_3 до Cl^- в кислой среде [7]. При этом предварительно было показано, что ионы SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- не мешают анализу. Ионы IO_4^- и IO_3^- , а также иодсодержащие продукты их радиолитического в процессе анализа количественно восстанавливаются до иодида, который дает аддитивный вклад в результаты нефелометрического анализа. Так как в процессе облучения содержание соединений иода в кристаллах не изменяется, радиационно-химический выход разложения перхлората

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006

РАДИОЛИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ KIO_4 , KIO_3 , KNO_2 , KNO_3 И K_2SO_4 В $KClO_4$

рат-аниона ($G(-ClO_4^-)$) в иодсодержащих матрицах определялся непосредственно из зависимости суммарной концентрации соединений иода и хлорсодержащих продуктов радиолиза от дозы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах ЭПР облученных твердых растворов KNO_3 и $KClO_3$ в $KClO_4$ появляются линии примесных ПЦ NO_3^- и ClO_3^- , а интенсивность сигнала от $[ClO_3^-, O^-]$ увеличивается по сравнению с его интенсивностью в беспримесном $KClO_4$ [3]. Спектры ЭПР облученных твердых растворов KIO_3 , KNO_2 и K_2SO_4 в $KClO_4$ идентичны спектру беспримесного $KClO_4$. В спектре ЭПР твердого раствора $KClO_4-KIO_4$, в котором также не проявляются примесные иодсодержащие ПЦ, при облучении в этих условиях появляется матричный ПЦ ClO_3^0 в очень малой концентрации, постоянной для данной концентрации примеси. Было установлено, что концентрация ClO_3^0 увеличивается пропорционально увеличению концентрации примеси.

Изучение кинетики накопления собственных ПЦ показало, что экспериментальные

точки зависимостей концентраций $[ClO_3^-, O^-]$ и $[ClO_2, O_2]$ в твердых растворах $KClO_4-KIO_4$, $KClO_4-KIO_3$, $KClO_4-KNO_2$ и $KClO_4-K_2SO_4$ с различными концентрациями микрокомпонента (концентрации приведены в таблице) от дозы совпадают в пределах ошибки эксперимента с результатами соответствующих кривых накопления для этих центров в чистом $KClO_4$. Следовательно, наличие в решетке $KClO_4$ примесных анионов NO_2^- , IO_3^- , SO_4^{2-} и IO_4^- в пределах концентраций, приведенных в таблице, не оказывает влияния на накопление собственных ПЦ при облучении в жидком азоте. Значения начальных радиационно-химических выходов (рассчитаны по начальным прямолинейным участкам соответствующих зависимостей концентрации от дозы) собственных ПЦ в изученных твердых растворах приведены в таблице 1.

Суммарная концентрация хлорсодержащих продуктов радиолиза твердых растворов в исследованном диапазоне доз (до $2 \cdot 10^6$ Гр) пропорциональна дозе, как и в случае чистого $KClO_4$.

Таблица 1

Результаты определения НРХВ собственных ПЦ и конечных продуктов разложения перхлората калия в чистом веществе и в изученных твердых растворах

Система	Концентрация примеси, моль/г	$G([ClO_3^-, O^-]), (100 \text{ эВ})^{-1}$	$G([ClO_2, O_2]), (100 \text{ эВ})^{-1}$	$G(-ClO_4^-), (100 \text{ эВ})^{-1}$
$KClO_4$		3,20±0,21	1,17±0,07	3,83±0,02
$KClO_4:KIO_4$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	3,28±0,34	1,15±0,06	4,00±0,02
	$3,6 \cdot 10^{-6}$	3,20±0,21	1,13±0,11	4,23±0,03
	$7,4 \cdot 10^{-5}$	3,32±0,25	1,15±0,11	6,62±0,12
	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,24±0,21	1,14±0,11	9,83±0,06
$KClO_4:KIO_3$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	3,16±0,33	1,16±0,06	3,86±0,10
	$5,6 \cdot 10^{-8}$	3,28±0,34	1,15±0,07	3,87±0,06
	$1,1 \cdot 10^{-7}$	3,24±0,13	1,16±0,06	3,85±0,04
	$6,4 \cdot 10^{-7}$	3,20±0,21	1,15±0,06	3,86±0,10
$KClO_4:K_2SO_4$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	3,24±0,25	1,13±0,07	3,42±0,03
	$2,3 \cdot 10^{-5}$	3,28±0,15	1,15±0,07	3,33±0,03
	$3,8 \cdot 10^{-5}$	3,28±0,34	1,17±0,05	2,97±0,09
$KClO_4:KNO_2$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	3,24±0,33	1,15±0,07	3,84±0,12
	$1,8 \cdot 10^{-6}$	3,24±0,13	1,16±0,08	3,86±0,10
	$4,1 \cdot 10^{-6}$	3,20±0,21	1,16±0,07	3,84±0,12
	$1,2 \cdot 10^{-5}$	3,22±0,25	1,16±0,08	3,85±0,15
$KClO_4:KNO_3$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	3,40*	1,20*	3,91±0,02
	$1,2 \cdot 10^{-5}$	3,59*	1,20*	3,96±0,04
	$2,3 \cdot 10^{-5}$	3,60*	1,17*	4,15±0,08
	$4,6 \cdot 10^{-5}$	3,62*	1,17*	4,24±0,02
	$2,4 \cdot 10^{-4}$	3,80*	1,20*	4,26±0,01

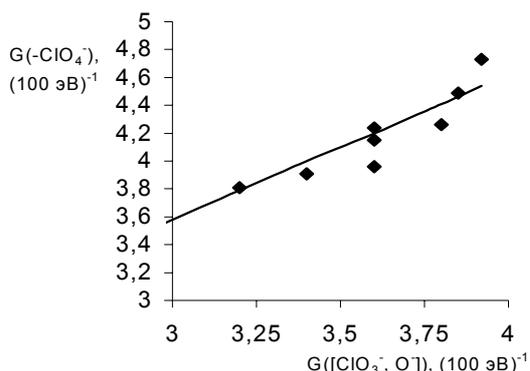


Рисунок 1 – Зависимость НРХВ конечных продуктов радиолитического распада от НРХВ ПЦ $[\text{ClO}_3^-, \text{O}]$ в твердом растворе $\text{KCl}_4:\text{KNO}_3$

Начальные радиационно-химические выходы (НРХВ) конечных продуктов радиолитического распада $G(-\text{ClO}_4^-)$ в твердых растворах приведены в таблице. Наблюдаются следующие результаты: примеси нитрита и иодата не влияют на выход конечных продуктов во всем диапазоне изученных концентраций; примесь сульфата в перхлорате калия уменьшает НРХВ; примеси нитрата и периодата увеличивают НРХВ конечных продуктов в диапазоне концентраций примеси, соответствующему образованию твердых растворов.

Корреляция между изменением выхода хлорсодержащих продуктов, анализируемых при растворении образца, и изменением выхода ПЦ $[\text{ClO}_3^-, \text{O}]$ наблюдается только в случае примеси NO_3^- в KClO_4 .

Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что ПЦ $[\text{ClO}_3^-, \text{O}]$ является предшественником одного из конечных продуктов разложения ClO_4^- . Установленная корреляция подтверждает то, что автолокализация электрона в KClO_4 с образованием первичного электронного ПЦ вызывает необратимый распад аниона. Однако этот процесс является не единственным, приводящим к образованию конечных продуктов, поскольку в твердых растворах, содержащих ионы SO_4^{2-} и IO_4^- , изменение выхода продуктов $G(-\text{ClO}_4^-)$ по сравнению с беспримесным KClO_4 не сопровождается изменением выхода первичных ПЦ. Значение $G(-\text{ClO}_4^-)$ при нулевом выходе $[\text{ClO}_3^-, \text{O}]$ в KClO_4 , полученное экстраполяцией зависимости, представленной на рисунке, равно 0,45 ион/100 эВ. Полученную величину можно трактовать как выход конечных про-

дуктов радиолитического перхлорат-аниона, образование которых не связано с $[\text{ClO}_3^-, \text{O}]$. Обращает на себя внимание то, что эта величина практически совпадает с выходом ионов Cl^- в чистом KClO_4 , равным 0,49 ион/100 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что образование конечных продуктов радиолитического распада KClO_4 происходит как минимум по двум различным каналам. По одному из них разложение аниона происходит при автолокализации электрона. Образование стабильных продуктов радиолитического распада по другому каналу не связано с образованием ПЦ.

Можно предположить, что разложение ClO_4^- без участия ПЦ происходит с участием экситонов. Вполне возможно, что таковыми являются катионные экситоны, так как $G(\text{Cl}^-)$, как показано в работе [8], пропорционален электронной доле катиона.

В зависимости от вида примесного аниона, введенного в кристалл KClO_4 , наблюдается его влияние на один из отмеченных каналов разложения ClO_4^- :

- NO_3^- влияет на выход $[\text{ClO}_3^-, \text{O}]$ по реакциям донорно-акцепторного механизма;
- SO_4^{2-} и IO_4^- по-разному влияют на распад низкоэнергетических возбуждений;
- влияние NO_2^- и IO_3^- на разложение KClO_4 в экспериментах не установлено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Byberg J.R., Jensen C.J.K. // J.Chem.Phys. – 1970. – V.52, N 11. – P. 5902-5910.
2. Prince L.A., Johnson E.R. // J.Phys.Chem. – 1965. – V.69, N 2. – P.359-382.
3. Халиуллин Р.Ш., Хисамов Б.А. // Химия высоких энергий. – 1992. – Т.26, №2. – С.139-142.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
5. Уильямс У.Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 624 с.
6. Большой практикум по физиологии растений. Под ред. Б.А. Рубина. – М.: Высш.школа, 1978. – 408 с.
7. Невоструев В.А., Бугаенко Л.Т., Захаров Ю.А. //Химия высоких энергий. – 1971. – Т.5, №1. – С. 26-29.
8. Byberg J.R. // J.Chem.Phys. – 1981. – V.75, N 6. – P.2663-2667.
9. Ван Вень-синь, Бугаенко Л.Т., Белевский В.Н. Радиационная химия хлоркислородных соединений. VI. Радиолитический распад твердых перхлоратов // Журн. физ. хим. -1966. -Т.40, №11. -С. 2764-2769.