

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. А. Гордеева, Е. В. Егоров, Г. М. Жаброва,
Б. М. Каденаци, М. Я. Кушнерев, С. Э. Рогинский,
Применение ионизирующего излучения к исследова-
нию процессов разложения оксалатов меди и никеля,
Докл. АН СССР, 1961, том 136, номер 6, 1364–1367

<https://www.mathnet.ru/dan24678>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.80

15 мая 2025 г., 22:12:36



В. А. ГОРДЕЕВА, Е. В. ЕГОРОВ, Г. М. ЖАБРОВА, Б. М. КАДЕНАЦИ,
М. Я. КУШНЕРЕВ и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

**ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ
К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТОВ
МЕДИ И НИКЕЛЯ**

Интересно исследовать, существует ли различие в характере протекания топохимических процессов разложения твердых неорганических соединений, происходящих при действии облучения электронами и при обычном термическом их проведении. Действие быстрых электронов на твердое тело приводит к появлению избыточных носителей тока — вторичных электронов и дырок — и, кроме того, связано с образованием радиационных дефектов, т. е. с нарушением периодической структуры кристаллов.

Эти факторы могут оказывать влияние на скорость топохимических процессов при действии ионизирующего излучения, а также на структурные и химические характеристики образующихся продуктов. Хотя радиационные дефекты и первичные активные формы, возникающие в твердом теле под влиянием ионизирующего излучения, неустойчивы ⁽¹⁾, однако они могут приводить к образованию вторичных, более устойчивых форм типа центров скрытого изображения в фотопроцессе и других, влияющих на скорость топохимических процессов. Следует указать на возможность участия дополнительных носителей тока в определенных стадиях топохимических процессов. Это представляет интерес в связи с неоднократно высказывавшимися в последнее время представлениями о существенной роли электронных стадий в топохимических процессах разложения соединений, типа азидов и оксалатов ⁽²⁻⁵⁾.

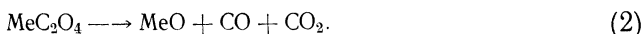
В проведенном исследовании объектами изучения служили оксалаты меди и никеля, приготовленные осаждением 0,2 *N* растворов азотнокислых солей меди и никеля 0,4 *N* раствором щавелевой кислоты при 50°. По данным рентгеноструктурного анализа фазовый состав оксалата меди отвечал формуле $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, а оксалата никеля $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Облучение оксалатов проводилось на воздухе быстрыми электронами с энергией от 0,6 до 2 Мэв. Равномерность плотности пучка распределялась фотометрически по потемнению фотопластинки или фотопленки. При больших мощностях дозы (~10⁶ рад/сек) облучаемые препараты помещались в открытый металлический прибор, снабженный массивным отростком и погружаемый в жидкий азот или твердую углекислоту. При меньших мощностях дозы (10⁴ рад/сек) облучение проводилось в открытых пробирках или кюветах из молибденового стекла, охлаждаемых твердой углекислотой или струей холодного воздуха.

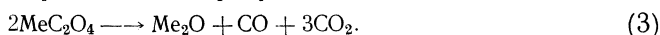
Температура внутри порошкообразных образцов при облучении измерялась термопарой. При интенсивном теплоотводе жидким азотом она составляла 40—50°, причем было установлено, что имеется соответствие между количеством энергии, получаемым твердым телом, и расходуемым на испарение азота. При менее интенсивном теплоотводе температура внутри образца была равна 100—150°. Толщина слоя порошкообразных образцов соответствовала примерно длине свободного пробега электронов данной энергии. Доза определялась расчетным путем по силе тока и химическим дозиметром (рекомендовано Физико-химическим институтом им. Л. Я. Карпова), имеющим состав: 0,02 моль/л CuSO_4 ; 0,002 моль/л FeSO_4 ; 0,02 *N* H_2SO_4 . Выход Fe^{3+} определялся на спектрофотометре СФ-4, $G = 0,65$.

Облученные образцы подвергались кинетическому и рентгенографическому исследованию для определения глубины превращения и фазового состава образующихся продуктов. Изучение кинетики разложения как необлученных, так и предварительно облученных образцов проводилось в вакуумной установке с кварцевыми спиральными весами.

Топохимические процессы разложения оксалатов меди и никеля могут протекать с образованием смеси металлов и окислов



В данной работе было установлено, что при разложении оксалата меди протекает и третья реакция,— образуется также закись меди.



Скорость процессов и их направление в сильной степени зависели от условий опыта: температуры, газовой среды и действия ионизирующего излучения. Так, термическое разложение необлученного оксалата меди в вакууме происходило в основном по реакциям (1) и (3) и начиналось при 225°. Оксалат никеля в вакууме разлагался, преимущественно, с образованием металлического никеля (1), разложение начиналось при 240°. Разложение обоих оксалатов на воздухе начиналось с измеримой скоростью при более высоких температурах (250° — оксалат меди, 300° — оксалат никеля). В первом случае образовавшиеся продукты состояли из CuO и Cu₂O, во втором — из NiO.

Радиационное разложение оксалатов на воздухе происходило на 200—250° ниже термического с образованием продуктов иного фазового состава, Глубина разложения возрастала с увеличением дозы. Радиационно-химический выход разложения оксалатов составлял несколько десятых молекулы на 100 эв.

Сводка данных, характеризующих фазовый состав продуктов радиационного и термического разложения оксалатов меди и никеля, приведена в табл. 1. Данные получены на основании рентгеноструктурного анализа.

Таблица 1

Фазовый состав продуктов радиационного и термического разложения оксалатов меди и никеля на воздухе и в вакууме

Радиационное разложение			Термическое разложение	
т-ра, °С	доза, рад.	состав, %	т-ра, °С	состав, %
Оксалат меди				
100 (на воздухе)	3,6·10 ⁹	Cu, 30 Cu ₂ O, 30 Неразл., 40	300 (на воздух)	Cu ₂ O, 50 CuO, 50
100 (на воздухе)	1·10 ¹⁰	Cu, 90 Неразл., 10	280 (вакуум)	Cu, 85 Cu ₂ O, 15
Оксалат никеля				
100—150 (на воздухе)	8·10 ⁹	Ni, 5. Неразл., 95	310 (на воздухе)	NiO, 10
100—150 (на воздухе)	3·10 ¹⁰	Ni, 80 Неразл., 20	280 (вакуум)	Ni, 95 NiO, 2 Неразл.,
40—50 (на воздухе)	3,3·10 ¹⁰	Ni, 80 Неразл., 2?		

Из табл. 1 видно, что радиационное разложение оксалатов на воздухе идет в сторону образования металлов, по реакции (1) для оксалата никеля, или металла и закиси (реакции 1 и 3) — для оксалата меди. Образования NiO и CuO не наблюдалось. Так как радиационный топахимический процесс протекал при низкой температуре, то окисление продуктов разложения — металлов, по-видимому, происходило в небольшой степени и образующиеся

окси не обнаруживались рентгенографически. Как было установлено в специальных опытах, окисление дисперсных меди и никеля, полученных при разложении оксалатов (в вакууме), начинается при 175° и интенсивно протекает при 200° .

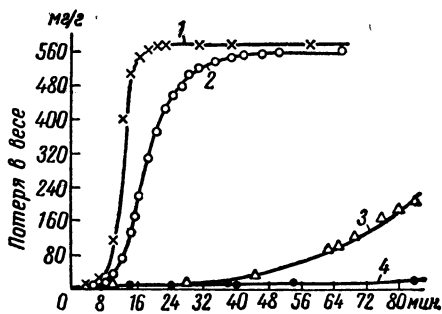


Рис. 1. Кинетические кривые разложения оксалата меди в вакууме: 1 — при 280° , 2 — 263° , 3 — 240° , 4 — 225°

риательно облученного оксалата меди в вакууме в интервале температур $225-280^{\circ}$. Перед измерениями образцы подвергались длительной тренировке до постоянного веса при 150° для удаления кристаллизационной воды.

Как следует из рис. 1, кинетические кривые разложения необлученного оксалата меди при низких температурах имеют типично автокаталитический вид и характеризуются наличием длительного индукционного периода (около 100 мин. при 220°). С повышением температуры длительность индукционного периода сокращается. Энергия активации разложения оксалата меди, рассчитанная из обратных времен достижения максимальной скорости, равна 29 ккал/моль. На рис. 2 приведены кинетические кривые разложения необлученного и предварительно облученного (на воздухе) образцов оксалата меди. Разложение проводилось в вакууме при низкой температуре (220°).

Как следует из рис. 2, предварительное облучение оксалата меди дозой $2,2 \cdot 10^8$ рад. практически не изменяет характера кинетической кривой. Однако предварительное облучение образца дозой $6 \cdot 10^8$ рад. приводит к резкому сокращению индукционного периода (до 10 мин.) и к значительному увеличению скорости. Еще больший эффект и полное исчезновение самоускорения наблюдались при разложении образца, предварительно облученного дозой $1 \cdot 10^9$ рад. Следует отметить, что по кинетическим данным такое предварительное облучение не приводило к появлению сколько-нибудь заметных продуктов разложения.

Можно думать, что под действием потока электронов в кристаллах оксалатов происходят явления возбуждения и ионизации, сопровождающиеся появлением дополнительных носителей тока. Двухзаряженные оксалат-ионы взаимодействуют с электронными дырками, превращаясь в однозаряженные и нейтральные радикалы оксалата. Последние, перемещаясь по объему (например, по механизму эстафетной передачи дырки⁽⁵⁾), постепенно подходят к внешней поверхности, где, разлагаясь, выделяются в виде углекислого газа. Одновременно внутри кристалла оксалата и на его поверх-

Заметим, что термическое разложение оксалатов в вакууме, совершающееся при более высоких температурах, чем радиационное, приводило также в основном к образованию металла в случае оксалата никеля и смеси металла и закиси в случае оксалата меди.

Для выяснения влияния предварительного облучения на кинетику исследуемых топомических процессов были сняты кинетические кривые разложения необлученного и предва-

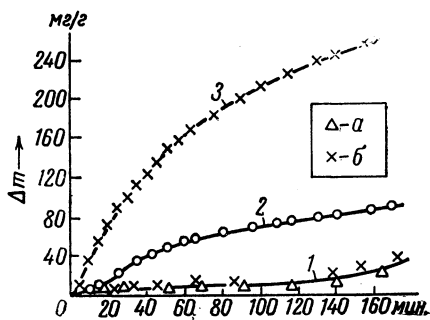
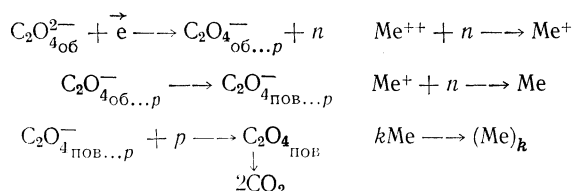


Рис. 2. Влияние предварительного облучения на кинетику разложения оксалата меди в вакууме при 225° : 1 — образец, не подвергавшийся облучению (а); образец, поглотивший дозу $2,2 \cdot 10^8$ рад. (б). 2 — образец, предварительно облученный (доза $6 \cdot 10^8$ рад.) 3 — образец, предварительно облученный (доза $1,1 \cdot 10^9$ рад.). Мощность доз 10^4-10 рад/сек

ности за счет возникших под влиянием радиации вторичных электронов происходит восстановление катионов, обладающих двойным положительным зарядом, с возможным прохождением через стадию образования однозаряженных катионов (образование Cu_2O) до металлических атомов с по следующей агрегацией их в группки атомов и кристаллики.

Благодаря подвижности электронов зоны проводимости эти процессы могут происходить в любом месте кристалла, где имеются благоприятные условия, создаваемые ловушками электронов (например, анионными вакансиями, нейтральными атомами металла в межузлиях и т. д.). Такими ловушками могут быть и радиационные дефекты. Общую схему процесса можно представить, например, следующим образом:



Здесь \vec{e} обозначен поток электронов, p и n — дополнительные носители тока (электронная дырка и электрон), образующиеся при облучении. Скорость обеих электронных стадий зависит от концентрации дополнительных носителей тока. Выяснение характера этой зависимости требует в дальнейшем постановки опытов по влиянию мощности дозы на скорость исследуемых процессов. Следует заметить, что температурный коэффициент топохимических радиационных процессов, по-видимому, невелик (см. табл. 1).

Термический топохимический процесс разложения оксалатов в вакууме может протекать по тому же механизму, причем концентрация носителей тока задается тепловым движением и является функцией температуры. Так как ионизирующая радиация — значительно более мощный фактор увеличения концентрации носителей тока в кристалле, чем температура, то радиационные топохимические процессы разложения оксалатов меди и никеля совершаются при более низких температурах, чем термические процессы (в вакууме).

Было установлено тормозящее действие кислорода на скорость разложения оксалатов меди и никеля, что объясняется, по-видимому, окислением образующихся металлических атомов. Поэтому термическое разложение оксалатов на воздухе происходит при более высокой температуре, чем в вакууме, и приводит к образованию окисей. Заметим, что, согласно предлагаемому электронному механизму, предварительное облучение может создать в кристалле некоторое количество атомов металлов и других центров кристаллизации. Это приводит к увеличению скорости последующего разложения и к сокращению длительности индукционного периода, связанного, очевидно, со стадией образования кристалликов (или зародышей) новой фазы⁽⁶⁾.

Таким образом, применение ионизирующего излучения к исследованию топохимических процессов разложения оксалатов меди и никеля в сочетании с кинетическими опытами и данными рентгеноструктурного анализа дает доводы в пользу электронного механизма этих процессов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
17 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Smoluchowski, Radiation Res., supplement, 1, 36 (1959). ² J. A. Allen, D. E. Scalfie, J. Phys. Chem., № 8, 667 (1954). ³ J. J. Macdonald, F. C. Waddington, P. Gray, Disc. Farad. Soc., 23, 230 (1957). ⁴ В. В. Болдырев, ЖФХ, 33, 2539 (1959); Кинетика и катализ, 1, 203 (1960). ⁵ С. З. Рогинский, Хим. наука и пром., 5, № 5, 482 (1960). ⁶ P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, Chemistry of the Solid State, London, 1955.