

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ч. Ех, Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский, М. Д. Шибанова, Эманирующая способность и выделение поверхностной газовой метки при термическом разложении оксалатов меди, никеля и тория,  
*Докл. АН СССР*, 1965, том 164, номер 6, 1343–1346

<https://www.mathnet.ru/dan31746>

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: 18.97.14.83

16 мая 2025 г., 13:57:12



УДК 541.17+541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ч. ЕХ, Г. М. ЖАБРОВА, член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ,  
М. Д. ШИБАНОВА

## ЭМАНИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И ВЫДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ГАЗОВОЙ МЕТКИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОКСАЛАТОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ТОРИЯ

Пиролиз оксалатов переходных металлов является одним из излюбленных объектов исследования в топочимии (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Несмотря на это, механизм процессов и природа факторов, определяющих структуру и свойства твердых продуктов, выяснены недостаточно. Представлялось интересным включить эти реакции в число процессов, изучаемых нами, с применением эманационных методов, показавших свою эффективность при исследовании пиролиза гидроксидов и карбонатов (<sup>3</sup>).

Изученные в этой работе оксалаты меди ( $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), никеля ( $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и тория ( $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), содержащие радиоторий, готовились совместным осаждением соответствующих азотнокислых солей раствором щавелевокислого аммония. Содержание тория-232 составляло 2 ат.%, при этом тория-228, служившего изотопной меткой, было около  $3 \cdot 10^{-10}\%$ . Метод введения радиоактивных инертных газов в твердое тело и контроль за их выделением были описаны ранее (<sup>4</sup>). Опыты проводились в токе азота при непрерывном повышении температуры с параллельным снятием дифференциальных термограмм.

На рис. 1 сопоставлено изменение эманационной способности по торону (эманограмма) (1) и выделение поверхностной газовой метки ( $\text{Kr}^{85}$ ) (2) с поверхности оксалата никеля в гидратной форме.

Первый максимум на эманограмме при  $140^\circ$  можно, вероятно, связать с удалением гигроскопической воды, не вызывающим теплового эффекта на термограмме, но приводящим к повышенному выделению эманации вместе с испаряющейся водой (<sup>5</sup>). Второй максимум на эманограмме при  $270^\circ$  обусловлен выделением кристаллической воды, чему соответствует и эндотермический эффект на термограмме (табл. 1). Увеличение эманационной способности при  $340^\circ$  связано непосредственно с разложением оксалата, на что указывает и наличие эндотермического эффекта при  $340^\circ$  на термограмме. Отметим, что при разложении оксалата никеля в атмо-

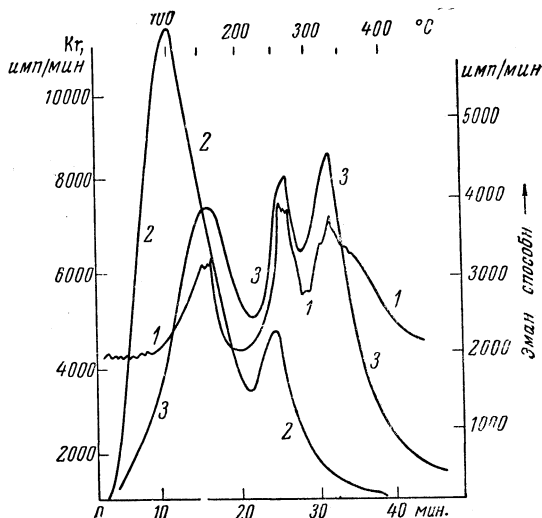


Рис. 1. Изменение эманационной способности (1) и выделение  $\text{Kr}^{85}$  (2) и радона (3) при термическом разложении оксалата никеля

( $\text{Kr}^{85}$ ) (2) с поверхности оксалата никеля

сфере кислорода наблюдается экзотермический эффект и несколько повышается температура максимального выделения эманации. Проведение реакции в атмосфере  $\text{CO}_2$  сдвигает максимум эманирования, соответствующий непосредственному разложению оксалата, в сторону более низких температур. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с термографическими данными, приведенными в работах Р. Делла (6). Кривая выделения радона аналогична эманограмме, а выделение радиоактивного криптона-85 с поверхности оксалата никеля (рис. 1, 2) не возрастает при температуре, соответствующей разложению оксалата, так как практически весь введенный криптон удаляется уже при дегидратации оксалата.

Таблица 1

Экстремальные точки, фиксируемые на термограммах при разложении оксалатов

Образец	Температура эндотермического эффекта, °C
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I
	II 230
	III 340
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	I 110*
	I 150 (140—180)
$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	II 255 (240—330)
	III 385 (370—410)
$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ облученный дозой $3,3 \cdot 10^8$ рад	I 140
	II
	III—390

\* Температура экзотермического эффекта II 290°.

Как видно из рис. 2 и данных табл. 1, кривые эманирования (1) и выделения поверхностной газовой метки (2) при нагревании оксалата меди имеют сходную форму. Первый пик в области 120—140°, по-видимому, связан с выделением кристаллизационной воды, а второй в области 260—280° с разложением оксалата, что подтверждается и термографическим анализом.

Кратковременное увеличение в выделении радиоактивного криптона при 290°, вероятно, связано с экзотермическим характером протекающего процесса.

На рис. 3 сопоставлена эманограмма и выделение газовой радиоизотопной метки для оксалата тория. Три пика эманограммы в интервалах 140—160°, 250—330° и 410—420° указывают, как и в предыдущих случаях, на

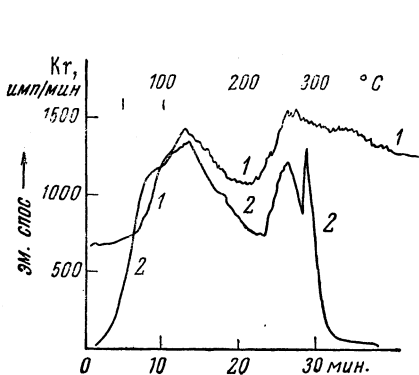


Рис. 2. Изменение эманующей способности (1), выделение радиоактивного криптона (2) при разложении оксалата меди

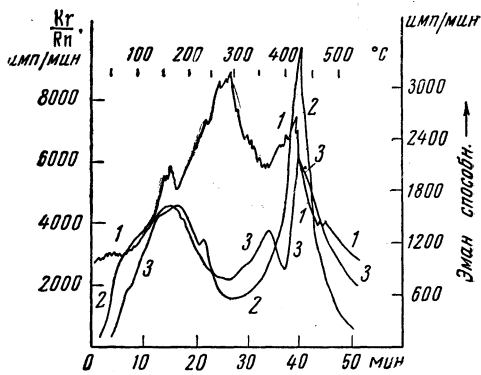


Рис. 3. Изменение эманующей способности (1), выделение радиоактивного криптона (2) и радона (3) при разложении оксалата тория

последовательное появление при подъеме температуры нескольких процессов, усиливающих эманующую способность. На термограмме этим максимумам соответствуют три эндотермических минимума (см. табл. 1). Первый максимум на эманограмме в области 140—160°, очевидно, связан с постепенным удалением кристаллизационной воды. Широкий максимум в области 250—330° и последующее увеличение эманирования при 410—420° можно, по-видимому, объяснить наложением процессов продолжающегося обезвоживания и ступенчатым разложением оксалата тория через промежуточное образование карбоната, на что указывается и в работе Р. М. Делла и В. И. Велера (6).

Выделение принудительно введенного радона (рис. 3, 3) с поверхности оксалата тория также вызывает появление трех пиков, из которых первый и третий примерно совпадают с первым и третьим максимумами эманогаммы, а второй сдвинут в сторону высоких температур по отношению к экстремальным точкам на эманогамме и термограмме. Для радиокриптона (кривая 2) этот максимум отсутствует, а первый и третий аналогичны пикам по радону и торону. Кроме того, имеется очень небольшой пик при  $240^\circ$ , соответствующий, согласно литературным данным (7), второй стадии дегидратации оксалата.

Представляло интерес применить данные радиохимические методы для изучения разложения предварительно облученных оксалатов, так как создание поверхностных и объемных дефектов при  $\gamma$ -облучении может дать возможность полнее использовать особенности методов эманирования и поверхностной газовой метки (8). Исследуемые образцы оксалатов помещались в запаянные стеклянные ампулы и облучались на кобальтовой  $\gamma$ -установке с мощностью дозы  $750$  рад/сек. Общая доза облучения составляла для оксалата никеля  $0,8 \cdot 10^8$  рад и для оксалата тория  $3,3 \cdot 10^8$  рад.

Было установлено, что предварительное облучение оксалатов никеля и меди не приводит к изменению их эманлирующей способности и не влияет на характер выделения поверхностной газовой метки. Отметим, однако, что для облученного образца оксалата никеля наблюдается появление небольшого пика на кривой выделения криптона при температуре, соответствующей его разложению ( $340^\circ$ ). Наиболее значительные изменения, отчетливо фиксируемые как радиохимическими, так и термографическими методами, наблюдаются для облученного оксалата тория. В этом случае на эманогамме (рис. 4, 1) и термограмме (табл. 1) облученного образца исчезает максимум в области  $250-330^\circ$ . Облучение приводит также к снижению температуры максимума, соответствующего дегидратации оксалата и к появлению дополнительного пика на кривой выделения криптона. Одновременно увеличивается пик выделения радона при  $370^\circ$  по сравнению с пиком при  $420^\circ$ , который наблюдается как для облученного, так и необлученного образца.

Рентгенографическими данными было установлено, что структура предварительно облученного образца идентична необлученному оксалату тория, прокаленному не выше  $300-330^\circ$ , т. е. при температуре равной или несколько большей, чем температура второго максимума эманлирующей способности. Данную структуру можно приписать наличию обезвоженно-го оксалата или карбоната тория. Учитывая, что в работе Р. Делла (6) предполагается ступенчатое разложение оксалата тория через карбонат, кажется более вероятным считать образующуюся промежуточную фазу карбонатом тория. Принимая во внимание, с одной стороны, исчезновение максимума эманлирующей способности между  $250-330^\circ$  и, с другой стороны, появление дополнительного максимума в выделении  $\text{Kr}^{85}$  при  $370^\circ$  при нагреве предварительно облученного оксалата тория, можно, видимо, считать, что в данном случае процессы, обуславливающие увеличение эманлирующей способности и выделения радиоактивного криптона, имеют различную природу.

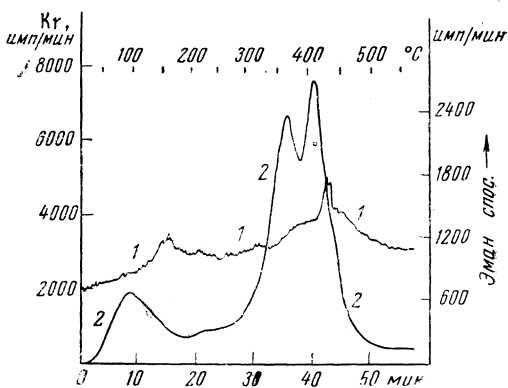


Рис. 4. Изменение эманлирующей способности (1) и выделение радиоактивного криптона (2) при термическом разложении предварительно  $\gamma$ -облученного оксалата тория

Как было показано ранее (4), для простых топохимических процессов превращения гидроокиси в окись экстремальные точки выделения эманации и радиоактивной газовой метки, как правило, совпадали. По существу между этими методами, видимо, и не должно быть значительной разницы, так как во всех случаях радиоактивный газ оказывается в решетке твердого тела в результате радиационных эффектов. При введении радиоизотопа тория ( $\text{Th}^{228}$ ) в исследуемые твердые тела вследствие последовательного радиоактивного распада образующийся  $\text{ThX}$ , а затем и торон внедряются в решетку твердого тела за счет энергии отдачи.

Радиоактивная газовая метка ( $\text{Rh}$ ,  $\text{Kr}^{85}$ ) вводится в решетку твердого тела при ионной бомбардировке в электрическом разряде. Таким образом, в обоих случаях методы введения радиоактивных газов являются радиационными. Однако в первом случае образующийся радиоактивный газ находится, согласно проведенным расчетам по формуле Флюгге и Циенса (9), на глубине 300—400 Å и непрерывно генерируется. Во втором — радиоактивный газ находится на глубине, измеряемой десятками ангстрем, и не пополняется при выделении.

В связи с этим затрудняется в некоторых случаях фиксация методом поверхностной газовой метки высокотемпературных процессов и приобретает значительный вес термически активированное выделение радиоактивного газа, обусловленное диффузией, и состояние поверхности образца перед принудительным введением радиоактивной газовой метки. Кроме того, поверхностный слой может быть разрушен при внедрении радиоактивных атомов радона или криптона и часть радиоактивного газа выделяется в процессе отжига дефектов при 50—100°. В этой связи низкотемпературные и довольно широкие пики выделения  $\text{Kr}^{85}$ , наблюдаемые при разложении всех исследованных оксалатов, можно считать обусловленными термической диффузией с одновременным наложением частично протекающей дегидратацией. Возможно, этими особенностями методов объясняются различия, которые появляются при изучении более сложных многостадийных процессов, каковыми являются процессы разложения оксалатов. Здесь возможны случаи, когда газовая метка практически не захватывается одной из твердых фаз, образующихся при разложении, как это было показано на примере оксалата тория, где первый и третий максимумы фиксировались методами эманирования и газовой метки, а второй максимум, отвечающий образованию промежуточной объемной фазы, только методом эманирования. Дополнительный пик по радону и криптону у облученного оксалата тория может быть связан с изменением энергетического состояния поверхности образца или с взаимодействием газообразных продуктов разложения с поверхностью непосредственно во время облучения.

Таким образом, предварительное облучение образцов позволило выявить определенную разницу в полученных результатах, вытекающую из характерных особенностей применяемых методов, и показало перспективность их дальнейшего применения.

Авторы выражают благодарность М. Я. Кушнереву за проведение рентгеноструктурного анализа.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Институт физической химии  
Академии наук ЧССР

Поступило  
6 IV 1965

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. A. Allen, D. E. Scaife, J. Phys. Chem., 58, 667 (1954). <sup>2</sup> С. З. Рогинский, Г. М. Жаброва и др., Тр. II Всесоюз. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 668. <sup>3</sup> Г. М. Жаброва, М. Д. Шибанова, Кинетика и катализ, 2, в. 5, 668 (1961). <sup>4</sup> Ч. Ех, Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский, М. Д. Шибанова, Радиохимия, 43, 355 (1962). <sup>5</sup> О. Хан, Прикладная радиохимия, 1947, стр. 242. <sup>6</sup> R. M. Dell, V. I. Wheller, Paper to Present at the V Intern. Symp. on React. Solids, 2—5, 1964. <sup>7</sup> P. Bussiere, J. Chim. phys., 58, 668 (1961). <sup>8</sup> C. I. e. ch. Phys. Stat. Solids, 4, 499 (1964). <sup>9</sup> S. Flugge, K. Zimens, Zs. phys. Chem., B-42-179 (1939).