Доклады Академии наук СССР
1973. Том 208, № 1

УДК 539:104

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. КАРАСЕВА, В. В. ГРОМОВ, академик В. И. СПИЦЫН

СПЕКТРЫ Э.П.Р. γ-ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СУЛЬФАТА БЕРИЛЛИЯ, ЦИНКА И КАЛЬЦИЯ

В работе ([1]) было обнаружено, что спектры э.п.р. γ-облученного безводного сульфата кальция сильно отличаются от спектров э.п.р. дигидрата этой соли. Помимо хорошо изученных ион-радикалов SO_4^- и SO_3^-, характерных для безводных солей щелочноземельных элементов ([2]), наблюдается ряд новых парамагнитных частиц, связанных, очевидно, с кристаллизационной водой. Аналогичные явления отмечены для кристаллогидратов сульфатов бериллия и цинка, которые наряду с $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ были взяты в настоящей работе в качестве новых объектов исследования.

Эксперименты выполнены на полидисперсных образцах $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $BeSO_4 \cdot 2H_2O$, $BeSO_4$, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot H_2O$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Четырехводный сульфат бериллия получался растворением BeO (х.ч.) в концентрированной серной кислоте (о.ч.) с последующей двукратной перекристаллизацией и сушкой на воздухе. Прокаливанием тетрагидрата при 101° в течение 6 час. под вакуумом получали $BeSO_4 \cdot 2H_2O$. Полное обезвоживание сульфата бериллия в вакууме достигалось при 400°. Для приготовления кристаллогидратов сульфатов цинка и кальция использовались дважды перекристаллизованные соответствующие соли марки х.ч.

Облучение всех препаратов проводилось на γ-установке Co-60 ГУРХ-100000 при −196° и комнатной температуре мощностью дозы 1000 р/сек. Мощность дозы определялась по ферросульфатному дозиметру. Спектры э.п.р. записывались на радиоспектрометрах ER-9 (ГДР) и РЭ-1301, g-факторы рассчитывались по ДФПГ с точностью ±0,002. На рисунках значение $g_{\text{ДФПГ}} = 2{,}0036$ отмечено вертикальной чертой.

Безводный $BeSO_4$. В спектрах э.п.р. безводного сульфата бериллия, облученного при −196° (рис. 1) наряду с ион-радикалами SO_4^- и SO_3^- можно выделить широкий сигнал со слаборазрешенной структурой, состоящей из 4 линий одинаковой интенсивности с максимальным расщеплением 55 ± 2 э и $g = 2{,}003$. Возможно, наблюдаемые 4 линии относятся к Be^+, образовавшемуся в результате захвата электрона ионом Be^{2+} (бериллий на 100% состоит из изотопа Be^9 с ядерным спином 3/2). При комнатной температуре данный сигнал не наблюдается и спектр э.п.р. $BeSO_4$ аналогичен ранее излученным спектрам γ-облученных сульфатов Ca, Sr и Ba ([2]).

Четырехводный сульфат бериллия. На рис. 1 представлен полный спектр γ-облученного при −196° $BeSO_4 \cdot 4H_2O$. Интенсивный дублет с расщеплением 500 ± 3 э по своим радиоспектроскопическим характеристикам относится к атомарному водороду, стабилизированному в решетке кристаллогидрата. Этот сигнал исчезает при $\sim -100°$.

Изменение центральной части спектра, представляющего собой суперпозицию линий, принадлежащих OH- и HO_2-радикалам, с дозой показано на рис. 2. В случае малых поглощенных доз ($\sim 1 \cdot 10^{19}$ эв/г) спектр состоит из двух хорошо разрешенных сигналов: аксиально симметричного дублета с $g_\parallel = 2{,}018$, $g_\perp = 2{,}009$, $A_{\text{изотр}} = 14 \pm 2$ э и одиночного сигнала $\Delta H = 6 \pm 1$ э, $g = 1{,}999$. Следует отметить, что кристаллы под облучением окрашиваются в желто-оранжевый цвет. С ростом дозы интенсивность окраски и амплитуда синглета линейно возрастают. При этом интенсивность аксиального дублета также увеличивается, но форма его постепенно искажается за счет

наложения дополнительного сигнала. Начиная с доз $\sim 2 \cdot 10^{20}$ эв/г, этот сигнал становится преобладающим; его параметры имеют следующие значения: $g_{\parallel} = 2{,}029$, $g_{\perp} = 2{,}006$, $A_{\parallel} = 15 \pm 3$ э, $A_{\perp} = 6 \pm 3$ э.

По своим радиоспектроскопическим характеристикам аксиальносимметричный дублет совпадает с параметрами OH-радикала, ранее исследованного в различных матрицах ([3]). Второй дублет, появившийся при больших дозах, можно приписать HO_2-радикалу. Термический отжиг OH-радикалов и переход их в HO_2- и O_2^--радикалы подробно изучен на моногидрате суль-

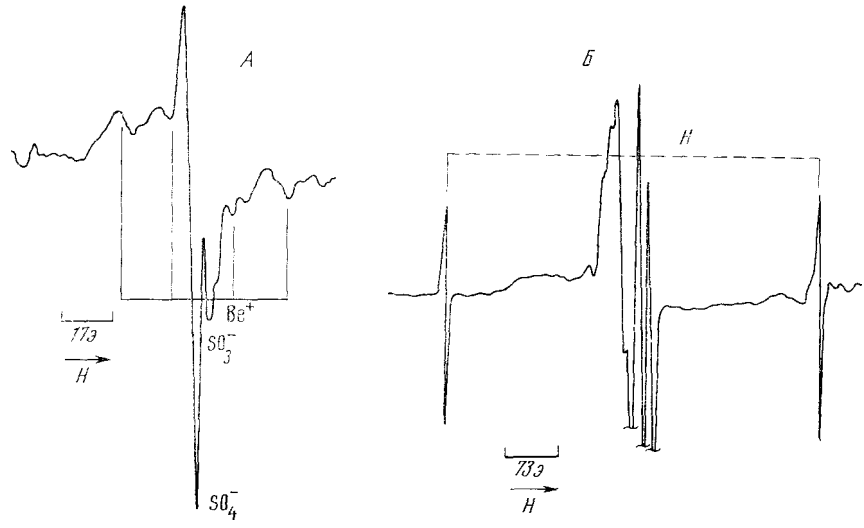

Рис. 1. Спектры э.п.р. γ-облученных и записанных при —196° С сульфатов бериллия: *А* — безводного, *Б* — $BeSO_4 \cdot 4H_2O$

фата лития ([1]) и в γ-облученных кристаллах $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ([5]). Вероятно, и в нашем случае под облучением протекает аналогичный процесс. Одиночная линия с $g = 1{,}999$, очевидно, соответствует стабилизированному электрону ([4, 6]). Кроме того, при больших поглощенных дозах наряду с продуктами радиолиза кристаллизационной воды в районе $g = 2{,}003$ появляется сигнал от SO_3^--ион-радикала.

Спектр э.п.р. γ-облученного $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ при комнетной температуре состоит из синглета $\Delta H = 4 \pm 1$ э, $g = 2{,}004$ и двух боковых линий с расщеплением 15 ± 1 э, которые насыщаются по мере увеличения мощности с.в.ч. энергии медленнее, чем центральная линия. Природа указанных боковых линий не совсем ясна, а центральный синглет относится к SO_3^--ион-радикалу. Окраска кристаллов полностью отсутствует.

Дигидрат сульфата бериллия. Полный спектр э.п.р. $BeSO_4 \cdot 2H_2O$ при —196° также состоит из дублета, относящегося к атомарному водороду, и большого набора линий в центральной части, которая представлена на рис. 3. Спектр OH-радикала сильно искажен, даже при самых низких дозах на него накладывается интенсивный дублет с $g_{\parallel} = 2{,}029$, $A_{\parallel} = 15 \pm 2$ э, $g_{\perp} = 2{,}006$, $A_{\perp} = 7 \pm 2$ э. Параметры данного сигнала отвечают HO_2-радикалу, обнаруженному и в $BeSO_4 \cdot 4H_2O$.

Характерно, что во всем интервале доз ($1{,}5 \cdot 10^{19} - 5{,}5 \cdot 10^{20}$ эв/г) в $BeSO_4 \cdot 2H_2O$, так же как и в тетрагидрате, наблюдается сигнал с $g = 1{,}999$, относящийся к стабилизированному электрону. Желтая окраска кристаллов изменяется симбатно с интенсивностью этого сигнала.

При больших поглощенных дозах ($\sim 5{,}5 \cdot 10^{20}$ эв/г) появляется новый сигнал с $g_1 = 2{,}05$, $g_2 = 2{,}013$ и $g_3 = 2{,}003$, который можно приписать дефекту, связанному с атомами кислорода (типа O^-, O_2^- или O_2^+) ([4, 7]). При-

рода сигнала с $g = 1{,}991$, который наблюдается при малых поглощенных дозах ($1{,}5 - 3 \cdot 10^{19}$ эв/г) и быстро исчезает с дозой, пока не известна.

В отличие от $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ дигидрату свойственная большая степень разложения SO_4^{2-}-ионов под облучением, на что указывает заметное возрастание интенсивности сигнала в области $g = 2{,}004$, соответствующего SO_3^--ион-радикалу.

Спектры э.п.р. $BeSO_4 \cdot 2H_2O$, облученного при комнатной температуре, аналогичны спектрам от $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, полученным в эквивалентных условиях (наблюдаются главным образом продукты разложения сульфат-иона).

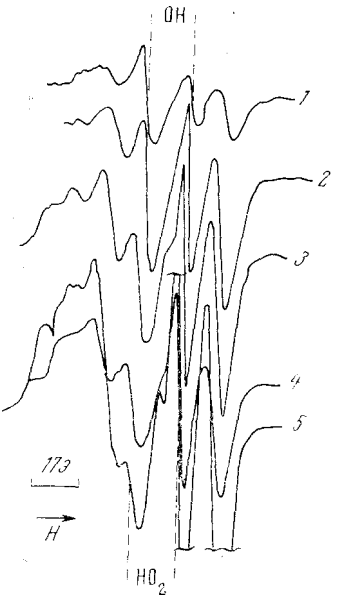

Рис. 2

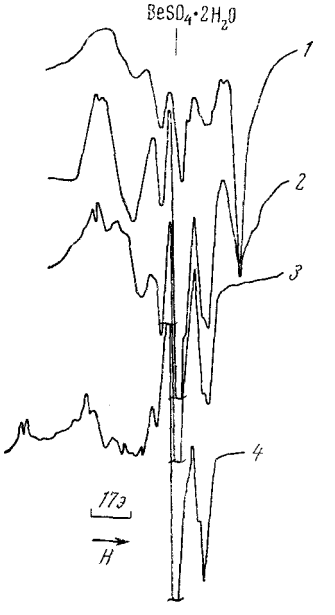

Рис. 3

Рис. 2. Изменение центральной части спектра э.п.р. $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ с дозой (в эв/г): *1* — $1{,}6 \cdot 10^{19}$; *2* — $6{,}1 \cdot 10^{19}$, *3* — $1{,}2 \cdot 10^{20}$; *4* — $1{,}8 \cdot 10^{20}$; *5* — $2{,}7 \cdot 10^{20}$. Облучение и запись спектров проводились при —196° С

Рис. 3. Изменение центральной части спектра э.п.р. $BeSO_4 \cdot 2H_2O$ с дозой (в эв/г): *1* — $1{,}5 \cdot 10^{19}$; *2* — $5{,}9 \cdot 10^{19}$; *3* — $2{,}4 \cdot 10^{20}$; *4* — $5{,}5 \cdot 10^{20}$. Облучение и запись спектров при —196° С

Кристаллогидраты цинка и кальция. Под действием γ-излучения в этих солях при низких температурах стабилизируются в первую очередь продукты радиолиза кристаллизационной воды: OH-, HO_2- и O_2-радикалы, которые исчезают при нагревании до комнатной температуры. В спектрах всех соединений присутствует узкая линия $\Delta H = 4 \pm 1$ э с $g = 2{,}000 \pm 0{,}001$, относящаяся, очевидно, к стабилизированному электрону.

Радиолиз SO_4^{2-}-ионов идет в незначительной степени. Следует отметить, что с увеличением содержания кристаллизационной воды наблюдается тенденция к снижению радиолиза основных ионов (SO_4^{2-}) кристаллической матрицы. Этот эффект, общий для исследованных солей, может быть связан как с защитным действием молекул кристаллизационной воды, так и с особенностями радиационно-химических процессов в солях облученных сульфатов, протекающих с участием продуктов радиолиза воды.

Изучение закономерностей образования и распада продуктов радиолиза кристаллогидратов различных типов солей требует дополнительного тща-

тельного исследования, так как это может способствовать выяснению роли кристаллизационной воды в процессах радиолиза кристаллических соединений.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Викт. И. Спицын, В. В. Громов, Л. Г. Карасева, ДАН, **159**, 178 (1964). [2] Л. Г. Карасева, Кандидатская диссертация, М., 1969. [3] П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры Э.П.Р. и строение неорганических радикалов, М., 1970, стр. 129. [4] L. Aseltine, J. W. Kim, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 531 (1968). [5] R. C. Catton, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A, **1969**, 446, 1393. [6] P. E. Wigen, J. A. Cowen, Phys. Chem. Solids, **17**, 26 (1960). [7] C. Jaccard, Phys. Rev., **124**, 60 (1961).