

УДК 541.15:541.183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Г. ЛЯПИНА, А. Г. КОТОВ

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ γ -РАДИОЛИЗЕ АДСОРБИРОВАННОГО АММИАКА

(Представлено академиком В. И. Спицыным 14 III 1975)

Радиолиз аммиака различного изотопного состава в адсорбированном состоянии изучался нами на силикагеле КСК и цеолите NaA. Температура облучения составляла 77° К. Все эксперименты с $^{14}\text{NH}_3$ и $^{15}\text{NH}_3$ проводили одновременно и в идентичных условиях. Экспериментальные данные обработаны на ЭВМ* по уравнению

$$\frac{dR}{dt} = GI - kIR, \quad (1)$$

которое можно записать в интегральной форме

$$R = \frac{GI}{k} (1 - e^{-kD/I}), \quad (2)$$

где R — концентрация радикалов, радикал/г; G — радиационный выход радикалов, радикал/100 эв; I — интенсивность излучения, эв/г·сек; k — константа гибели радикалов в поле излучения, сек $^{-1}$; D — поглощенная системой доза излучения, эв/г.

Таблица 1

Аппроксимированные значения радиационного выхода, константы гибели и предельной концентрации радикалов $^{14}\text{NH}_2$ и $^{15}\text{NH}_2$

Серия	G, радикал/100 эв		k, сек $^{-1}$		$R_{\text{пр}} \cdot 10^{-17}$, радикал/г		ξ , %	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Силикагель КСК+NH ₃								
I	1.2	0.7	2.9	3.0	7.4	4.5	10	13
II	0.7	0.4	2.0	2.5	6.3	3.3	12	13
III	1.2	0.8	3.1	3.4	7.5	4.3	6	10
Цеолит NaA+NH ₃								
IV	2.5	2.1	2.2	1.8	21.0	21.7	9	5

Примечание. 1 — $^{14}\text{NH}_2$, 2 — $^{15}\text{NH}_2$.

Уравнение (2) минимизировали по G и k с целью получения минимальной дисперсии расчетных значений концентрации радикалов NH_2 относительно опытных величин. Полученные величины радиационного выхода G , предельной концентрации радикалов $R_{\text{пр}}$, константы гибели радикалов k и средней относительной ошибки измерения концентрации радикалов ξ приведены в табл. 1.

* Расчеты на ЭВМ выполнены В. П. Богомоловым.

В качестве примера на рис. 1а представлены расчетные кривые накопления радикалов $^{14}\text{NH}_2$ и $^{15}\text{NH}_2$ для облученной системы силикагель — аммиак (серия I). Как видно из данных таблицы и рисунка, изотопный состав молекулы аммиака влияет на величину радиационного выхода и предельной концентрации радикалов $^{14}\text{NH}_2$ и $^{15}\text{NH}_2$.

Повторное облучение системы силикагель — аммиак после прогрева ее при 300° К (серия II) приводит к уменьшению величин G , $R_{\text{пр}}$ и k .

Предварительный прогрев системы силикагель — аммиак при 420° К в течение 10 час. (серия III) практически не изменяет вышеуказанных величин. Однако изотопный эффект наблюдается независимо от предварительной обработки системы силикагель — аммиак.

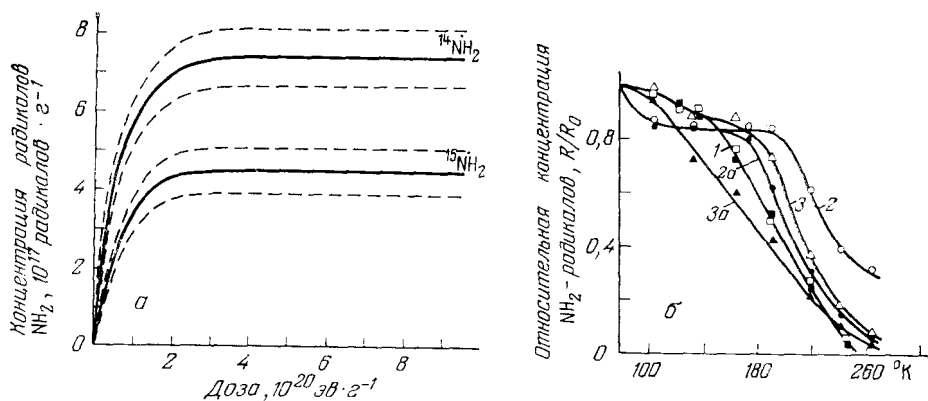


Рис. 1. Влияние изотопного состава адсорбированного аммиака на образование радикалов NH_2 при γ -радиолизе: а — кривые накопления радикалов $^{14}\text{NH}_2$ и $^{15}\text{NH}_2$ при радиолизе аммиака, адсорбированного на силикагеле КСК (серия I) (пунктиром показана суммарная дисперсия); б — кривые зависимости относительной концентрации адсорбированных радикалов $^{14}\text{NH}_2$ и $^{15}\text{NH}_2$ от температуры для системы силикагель — аммиак: 1 — первичное облучение (серия I); 2 — повторное облучение после разогрева (серия II); 3 — предварительный прогрев перед облучением (серия III)

При радиолизе аммиака различного изотопного состава на цеолите NaA (серия IV) изотопный эффект отсутствует.

Анализ величин радиационного выхода радикалов $^{14}\text{NH}_2$ и $^{15}\text{NH}_2$ и констант их гибели в поле излучения показывает, что изотопный состав аммиака влияет на стадию образования радикалов.

Поскольку рекомбинация радикалов вне поля излучения может определять значение величины предельной концентрации $R_{\text{пр}}$, нами изучено влияние изотопного состава аммиака на эту стадию. Результаты представлены на рис. 1б, из которого видно, что при размораживании системы силикагель — аммиак (серия I) точки на кривой зависимости относительной концентрации от температуры для радикалов $^{14}\text{NH}_2$ и $^{15}\text{NH}_2$ совпадают (кривая 1). Аналогичное совпадение имеет место и в системе цеолит NaA — аммиак.

Повторное облучение и предварительный прогрев системы силикагель — аммиак приводит к тому, что кривые 2 и 3 рис. 1б изменения относительной концентрации радикала $^{14}\text{NH}_2$ с температурой располагаются выше соответствующих кривых 2а и 3а для радикала $^{15}\text{NH}_2$.

Полученные результаты по рекомбинации адсорбированных радикалов $^{14}\text{NH}_2$ и $^{15}\text{NH}_2$ также говорят о том, что изотопный состав молекулы аммиака влияет, по-видимому, на стадию образования радикалов.

Таким образом, замена изотопа ^{14}N на изотоп ^{15}N в молекуле аммиака приводит к изотопному эффекту при образовании радикалов $^{14}\text{NH}_2$ и $^{15}\text{NH}_2$ при радиолизе аммиака на силикагеле. По нашему мнению, этот эффект связан с влиянием протонной кислотности поверхности силикаге-

ля на адсорбцию аммиака и адсорбционное состояние радикалов. Отсутствие изотопного эффекта при радиоллизе аммиака различного изотопного состава на цеолите NaA подтверждает этот вывод, так как основное отличие поверхности цеолита от поверхности силикагеля заключается в отсутствии на ней протонных кислотных центров.

Проведенные предварительные опыты по определению выхода гидразина в зависимости от изотопного состава аммиака, адсорбированного на силикагеле, также свидетельствуют о некотором различии величин радиационных выходов для $^{14}\text{N}_2\text{H}_4$ и $^{15}\text{N}_2\text{H}_4$ (систематическое отклонение составляет около 10 %).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
5 III 1975