

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ВОГУШЕРИЧ

Светлана Евгеньевна

ОБРАЗОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ДИТИОНАТОВ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

(02.00.04 - физическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск - 1994

544
730.2

Работа выполнена в Институте
Академии наук Республики Беларусь

№ 36.461

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760636 (S)

Научные руководители: доктор технических наук

Михайлюк В.И.
кандидат технических наук
Уголев И.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Браницкий Г.А.

кандидат химических наук
Кохановский В.В.

Ведущая организация: Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО РАН

Защита состоится "___" _____ 1994 г.
в 10⁰⁰ час. на заседании специализированного Совета Д 056.03.04
в Белорусском государственном университете по адресу:
220080, Минск, пр. Ф.Скорины, 4, к. 206.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгосуниверситета.

Автореферат разослан "___" _____ 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета
доктор химических наук

Круль Л.П.

Актуальность темы: Необходимость решения практических задач в области технологии получения катализаторов, керамических сверхпроводников, полупроводников и т.д. определяет значительный интерес к химии твердофазных реакций, в частности, к топохимическим процессам с участием неорганических веществ. В настоящее время накоплен большой теоретический и экспериментальный материал по изучению общих закономерностей протекания топохимических реакций для большинства классов неорганических соединений, выяснено влияние различных факторов на скорость реакций. Однако на элементарном уровне, т.е. с привлечением информации об образовании и участии в элементарных химических актах промежуточных радикальных частиц (в частности, ион-радикалов) или короткоживущих нейтральных соединений, реакции термического разложения твердых веществ изучены недостаточно. С точки зрения данного направления исследований, как основы изучения механизмов реакций, интересным и перспективным типом химических соединений являются дитионаты щелочноземельных металлов, поскольку при их термическом разложении уже на ранних стадиях образуется значительное количество весьма устойчивых парамагнитных частиц (ПМЧ). Это дает возможность изучать механизм термоллиза как данного, так и родственных классов соединений непосредственно во время протекания процесса.

С другой стороны, современные проблемы экологии и, в частности, катастрофа на Чернобыльской АЭС, поставили ряд проблем, связанных с необходимостью дальнейшего изучения воздействия ионизирующих излучений на неорганические соединения, а также с поиском новых веществ, обладающих к излучениям не только повышенной чувствительностью, но и способных стабилизировать в своей структуре образующиеся ПМЧ. Это предполагает создание более надежных и с более расширенным диапазоном измерений химических и спин-резонансных дозиметров по сравнению с ныне существующими. Дитионаты щелочноземельных металлов, радикальные продукты термического разложения которых обладают значительной устойчивостью, могут стать перспективной основой таких дозиметров.

Актуальность диссертационной работы связана как с теоретическими проблемами химии твердофазных реакций, так и с необходимостью разработки новых видов спин-резонансных дозиметров γ - и β -излучений, прежде всего в области измерений малых доз.



ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

НАЦІОНАЛЬНА
БІБЛІОТЕКА
УКРАЇНИ

Целью диссертационной работы является выяснение особенностей механизма образования и стабилизации парамагнитных частиц (ион-радикалов) при термическом и терморационном разложении дитионатов щелочноземельных металлов, а также изучение на основании полученных результатов возможности применения данных соединений в спин-резонансной дозиметрии.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые:

1. Методами ИК- и ЭПР спектроскопии изучены особенности механизма термического и терморационного разложения дитионата бария. Установлено, что данные процессы осуществляются в направлении образования твердого промежуточного продукта - сульфита бария - и стабильных ион-радикалов SO_2^- .

2. Показано, что термическое превращение сульфитов щелочноземельных металлов (на примере сульфита бария) протекает через стадии образования устойчивых ион-радикалов SO_3^- и SO_2^- .

3. Изучены условия образования и стабилизации радикалов SO_3^- и SO_2^- при термолитизе сульфитов и разложении дитионатов щелочноземельных металлов. Выяснено, что необходимым условием появления ПМЧ SO_3^- , участвующих в образовании SO_2^- , является присутствие в реакционной системе кислорода.

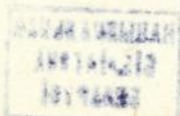
4. Установлена взаимосвязь механизмов термического и терморационного разложения дитионата бария и термолитиза сульфита бария, заключающаяся в протекании данных процессов в присутствии смеси фаз $BaSO_3/BaSO_4$, являющейся стабилизирующей матрицей для ион-радикалов SO_3^- и SO_2^- .

5. Предложен механизм термического и терморационного разложения дитионатов щелочноземельных металлов.

Практическая значимость. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для более глубокого понимания деталей механизмов твердофазных термических и терморационных реакций.

Полученные результаты позволили разработать новый вид спин-резонансного неорганического дозиметра, основанного на использовании в качестве объекта облучения кристаллического $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$. Предложенный дозиметр позволяет улучшить чувствительность ныне используемого аланинового спин-резонансного метода в несколько раз.

Ряд полученных данных по химическому взаимодействию между сульфитом бария и сернистым газом, а также кислородом может быть использован при изучении процессов каталитического окисления SO_2 на Me-оксидных катализаторах.



Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на 3 Всесоюзной конференции "Квантовая химия и спектроскопия твердого тела" (Свердловск, 1989 г.), 12 Всесоюзном совещании "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений" (Минск, 1989 г.), 6 Всесоюзном совещании "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1990 г.), 9 Совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Минск, 1992 г.), 15 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии "Химические проблемы экологии" (Минск, 1993 г.), конкурсе ИФХ АН БССР "Лучшая научная разработка" (Минск, 1991 г.), научных семинарах ИФХ АНБ.

Публикации. По основным результатам диссертации опубликовано 8 работ и получено авторское свидетельство об изобретении.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 4 таблицы и 26 рисунков. Список цитируемой литературы включает 198 наименований. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

1. Механизм образования и стабилизации ион-радикалов SO_2^- в процессе термоллиза дитионата бария.
2. Механизм образования сульфита бария при термоллизе дитионата бария.
3. Образование и стабилизация при участии кристаллизационной воды ион-радикалов SO_3^- в результате γ -облучения $\text{BaS}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Взаимосвязь механизмов термического и терморadiационного разложения дитионата бария и термоллиза сульфита бария.
5. Схемы образования ион-радикалов SO_3^- и SO_2^- при термоллизе сульфита бария и схема механизма термического и терморadiационного разложения дитионатов щелочноземельных металлов.
6. Спин-резонансный неорганический дозиметр для измерения доз γ -излучения в диапазоне 10^{-1} - $5 \cdot 10^4$ Гр.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснован выбор темы исследования и ее актуальность, сформулированы цель диссертационной работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору топохимических реакций неорганических соединений, сопровождающихся образованием и дальнейшим участием в их элементарных химических актах промежуточных радикальных и ион-радикальных частиц, а также рассмотрению радиационно-химического разложения твердых веществ.

В первой части литературного обзора на примере оксалатов щелочноземельных металлов, а также дитионитов, метабисульфитов, персульфатов щелочных металлов приведено подробное рассмотрение особенностей термолиза веществ, в результате которого происходит гомолитический распад связи в анионной "подрешетке" с появлением в итоге ион-радикалов, стабилизирующихся в конечном продукте реакции. Представлены схемы механизмов процессов термолиза для этих классов соединений.

Значительное внимание уделено работам, посвященным термическим процессам с участием перманганата калия, сульфитов, а также азидов различных (в первую очередь тяжелых) металлов, осуществляющимся в результате переноса электрона либо от аниона к катиону, либо внутри них. Эти работы в значительной степени способствуют пониманию тех фундаментальных принципов, на которых в настоящее время базируется изучение механизмов топохимических реакций. К ним в первую очередь относятся построение и использование схем энергетических уровней зонной структуры вещества.

Во второй части обзора представлены работы по радиационно-химическому разложению твердых веществ, в первую очередь те, которые касаются радиационной устойчивости кислородсодержащих соединений и стабильности образующихся в результате облучения ПМЧ. Рассмотрены факторы, определяющие радиационную чувствительность твердых веществ: ее зависимость от величины сродства к электрону первичных продуктов радиолиза, от состава и природы связи исходных соединений. Данные работы представляют интерес с точки зрения спин-резонансной дозиметрии, поскольку связаны с необходимостью поиска веществ, чувствительных к радиационному воздействию и имеющих в конкретном диапазоне доз линейный отклик интенсивности сигнала ЭПР, характеризующей концентрацию спинов в образце, от приложенной дозы облучения. В обзоре дан краткий анализ современного состояния спин-резонансной дозиметрии.

Во второй главе дана краткая характеристика физических методов исследования веществ, использованных при проведении эксперимента: ЭПР и ИК-спектроскопии, метода дифференциального терми-

ческого анализа (ДТА), метода рентгенофазового анализа (РФА). Кроме того, изложена методика эксперимента, приведены условия термического и терморадационного разложения дитионата бария, а также термического превращения $BaSO_3$ и $SrSO_3$. Приведены методы обработки экспериментальных данных и отмечены погрешности измерений.

В третьей главе изложены и обсуждены результаты исследования термического разложения дитионатов щелочноземельных металлов на примере $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$. Особенности данной реакции заключаются, во-первых, в увеличении ее скорости в атмосфере SO_2 по сравнению с воздушной средой; во-вторых, в накоплении значительных (на уровне 10^{16} сплн/г) количеств устойчивых (не ниже $600^\circ C$) ПМЧ в твердой фазе, что может быть связано с образованием промежуточных продуктов в ходе ее протекания. Известная схема механизма термоллиза дитионата предполагает в качестве начальной стадии гомолитический разрыв связи S-S со стабилизацией промежуточных радикальных продуктов, интерпретированных как ион-радикалы SO_3^- , которые участвуют в дальнейших элементарных химических актах, взаимодействуя между собой, а также с исходным веществом, и приводя к непосредственному образованию конечных продуктов - $BaSO_4$ и SO_2 . Однако оказалось, что проведенная ранее интерпретация наблюдаемых ПМЧ не совсем точна, вследствие чего обнаруживает неясности в деталях представленного механизма реакции.

С целью уточнения природы образовавшихся ПМЧ, условий их стабилизации, а также установления характера промежуточных образований, ожидаемых в ходе термоллиза дитионата, была проведена серия экспериментов по изучению данного процесса при $160^\circ C$ в различных реакционных средах: на воздухе, в O_2 , SO_2 , Ar, в вакууме без откачки и с постоянной откачкой газообразных продуктов. Степень разложения вещества оценивали с помощью метода ИК-спектроскопии (UR-20, таблетирование с KBr) по изменению относительной интенсивности характеристических полос поглощения $\nu_{S-O}(SO_4)^{2-}$ - 1094 см^{-1} и $\nu_{S-O}(S_2O_8)^{2-}$ - 1000 см^{-1} в спектре проб твердого продукта; по результатам химического анализа, по потере массы образцом в процессе реакции. Кинетику накопления ПМЧ регистрировали на ЭПР спектрометрах ERS-230 (ГДР) и РЭ-1306.

В результате было установлено соответствие степени разложения дитионата характеру накопления радикальных частиц. Накопление ПМЧ происходило в любых атмосферных условиях, в которых осуществлялась реакция. Однако скорость этого процесса, а следовательно,

скорость термодиссоциации вещества, сильно зависела от состава реакционной среды; она уменьшалась в следующей последовательности используемых атмосфер: $\text{SO}_2 > \text{O}_2 \approx \text{воздух} > \text{Ar} > \text{вакуум без откачки} > \text{вакуум с постоянной откачкой газообразных продуктов}$. Тем не менее, независимо от реакционных условий, все кинетические кривые имели S-образную форму, указывающую на автокаталитический характер реакции. Конечная концентрация радикалов, накопленных при одной и той же температуре, была одинаковой (за исключением вакуума с постоянной откачкой).

Приведенные результаты позволили сделать вывод о сложности рассматриваемого процесса, о том, что наблюдаемые радикалы являются его продуктом, а также предположить участие выделяющегося в ходе реакции диоксида серы в образовании и стабилизации данных ПМЧ.

Изучение природы рассматриваемых ПМЧ показало, что принадлежащий им сигнал ЭПР является синглетом и имеет сложную форму линии, характеризующуюся тройной анизотропией с главным компонентом g-фактора: $g_1=2,0133$; $g_2=2,0108$; $g_3=2,0042$ (рис. 1). Исходя из приведенных параметров сигнала ЭПР, наблюдаемые частицы не могут принадлежать радикалам SO_3^- , поскольку те характеризуются одиночной изотропной линией ЭПР с g-фактором 2,0036 и обнаруживаются в

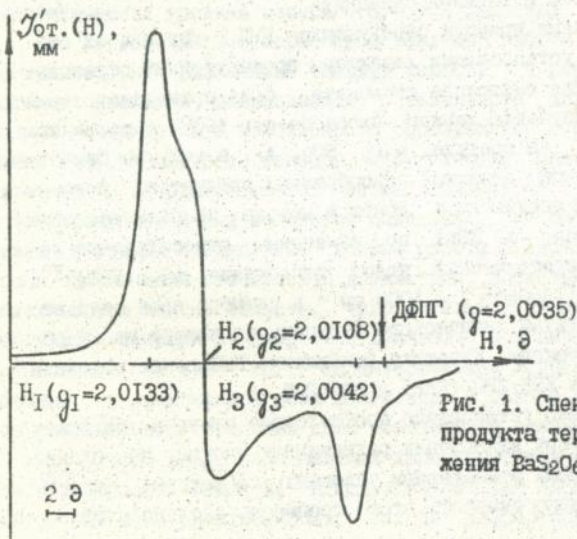


Рис. 1. Спектр ЭПР конечного продукта термического разложения $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

сульфатах, гидросульфатах, дитионатах щелочных металлов в результате их γ -облучения. Облучение $BaS_2O_8 \cdot 2H_2O$ позволило установить, что в этих условиях в нем также стабилизируется данный вид радикалов. Однако в ходе термоллиза дитионата он не наблюдается. Сравнение же формы линии и значений g -фактора сигнала ЭПР стабилизирующихся ПМЧ с известными данными позволило с высокой степенью достоверности ассоциировать их с образованием ион-радикалов SO_2^- . Это видно из таблицы 1, в которой наряду с параметрами анизотропного сигнала, наблюдаемого при термораспаде дитионата, приведены главные значения g -факторов спектров систем, в которых ПМЧ уверенно отнесены к ион-радикалу SO_2^- . Что касается возможной принадлежности рассматриваемых частиц к ион-радикалу SO_4^- , то большое отличие наблюдаемых g -факторов от их литературных значений, относящихся к SO_4^- (например, $g_1=2,0307$; $g_2=2,0076$; $g_3=2,0076$ и $g_1=2,0240$; $g_2=2,0137$; $g_3=2,0070$ для данных ПМЧ в структуре γ -облученного $BaSO_4$ и облученного рентгеновскими лучами $KHSO_4$ соответственно [3]), не позволило связать с ними наблюдаемые частицы.

Таблица 1

Главные значения g -факторов для радикала SO_2^- , стабилизированного в различных матрицах, и ПМЧ в продуктах термоллиза дитионатов

Соединение	Главные значения g -фактора				Литература
	g_1	g_2	g_3	$g_{ор.}$	
$K_2S_2O_8$	2,0103	2,0055	2,0018	2,0058	[1]
$BaSO_4$	2,0168	2,0045	2,0010	2,0074	[1]
SO_2^- на MgO	2,0097	2,0052	2,0028	2,0059	[2]
$BaS_2O_8 \cdot 2H_2O$	2,0133	2,0108	2,0042	2,0094	дан. работа
$SrS_2O_8 \cdot 4H_2O$	2,0121	2,0075	2,0031	2,0076	дан. работа

Серьезным дополнительным аргументом в пользу оговоренной природы рассматриваемых радикалов могут являться и термодинамические соображения. Известные радикальные частицы SO_3^- и SO_4^- , не говоря уже об электрически нейтральных $SO_3^{\cdot-}$ -радикалах или бирадикалах, устойчивы лишь при глубоко отрицательных температурах или

в объеме жесткой кристаллической решетки при радиолитическом соответствующих соединений. В то же время радикалы SO_2^- образуются уже при адсорбции сернистого газа на системах, обладающих электронодонорными свойствами, и характеризуются довольно высокой температурной устойчивостью. Причем, такой процесс является термоактивационным.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в конечном продукте термического разложения дитионата бария стабилизируются ион-радикалы SO_2^- .

Основное количество накапливающегося продукта реакции представляет, согласно ИК-спектрам (рис. 2), сульфат бария. Однако сравнение спектров 4 и 5 на данном рисунке указывает на то, что спектроскопически чистый BaSO_4 формируется лишь после прогрева твердого продукта выше 600°C , что на $\sim 300^\circ\text{C}$ выше температуры полного распада дитионат-аниона. В спектрах "низкотемпературных" продуктов проявляются дополнительный отчетливый дублет с максимумами поглощения при 935 и 950 см^{-1} и слабое поглощение в области 500 см^{-1} , свидетельствующие о существовании в системе промежуточного соединения. По мере разложения дитионата бария интенсивность этих полос возрастает и достигает максимума по окончании реакции.

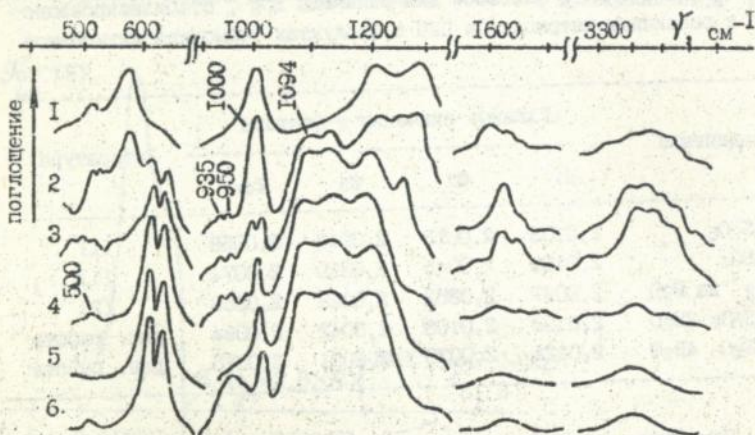


Рис. 2. Изменение характеристических полос в ИК-спектре дитионата бария в ходе его термоллиза: исходный $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1); степень разложения ~ 20 (2); ~ 30 (3) и 100% (4); продукт термоллиза дитионата - BaSO_4 , прокаленный при $T^\circ > 600^\circ\text{C}$ (5); метавитрическая смесь $\text{BaSO}_3:\text{BaSO}_4 = 15:85$ (6).

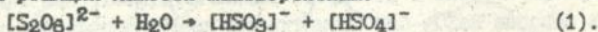
Согласно анализу литературных данных, наблюдаемые слабые полосы нельзя связывать с поглощением стабилизированными в твердом продукте ион-радикалами SO_2^- , поскольку частоты их колебаний ($\nu_1 - 984,8$; $\nu_2 - 495,6$; $\nu_3 - 1042,0 \text{ см}^{-1}$) существенно выше зафиксированных. Кроме того, измеренная методом ЭПР их концентрация, составившая $\sim 0,1\%$ от массы образца, очевидно, недостаточна для формирования ИК-спектра с приведенной на рисунке относительной интенсивностью полос поглощения. В соответствии с расчетами, проведенными исходя из спектра 4, количество промежуточного соединения должно составлять не менее 6-8% от общей массы конечного продукта.

Наблюдаемое промежуточное соединение было интерпретировано как сульфит бария. Во-первых, положение дополнительных полос в ИК-спектре продукта термоллиза дитионата полностью соответствует характеристическим колебаниям аниона $[\text{SO}_3]^{2-}$, принимая во внимание перекрывание полосы ν_2 поглощением основных компонентов смеси. Во-вторых, сравнение ИК-спектра продукта со спектром смеси спектроскопически чистых BaSO_3 и BaSO_4 , взятых в количественном соотношении 15:85 (рис.2), указывает на их сходство.

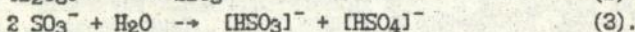
Наблюдаемое синхронное увеличение интенсивности характеристических полос в ИК-спектре для анионов $[\text{SO}_3]^{2-}$ и возрастание интенсивности сигнала ЭПР, относящегося к ион-радикалам SO_2^- , позволило предположить, что образование фазы BaSO_3 и стабилизация данных ПМЧ являются взаимосвязанными процессами. Это предположение подтвердили результаты эксперимента по термической обработке сульфита бария в атмосфере сернистого газа. При температуре 180°C в образце BaSO_3 был зафиксирован анизотропный сигнал, характеризующийся такой же формой линии и теми же значениями компонент g-фактора ($g_1 - 2,0133$; $g_2 - 2,0108$; $g_3 - 2,0042$), что и сигнал, принадлежащий радикалам в составе продукта термоллиза дитионата. Последующее нагревание образца приводило к дальнейшему накоплению в нем указанных ПМЧ, причем при каждой конкретной температуре происходило насыщение ими сульфита, а последующий рост их числа наблюдался уже при более высокой температуре. Этот результат свидетельствует о термоактивационном характере данного процесса и позволяет объяснить эффект дополнительного увеличения интенсивности сигнала ЭПР, относящегося к SO_2^- , при повышении температуры в ходе разложения дитионата бария. Таким образом, появление в процессе термоллиза $\text{BaS}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ радикалов SO_2^- связано с побочной реакцией между молекулами диоксида серы и BaSO_3 . Термическая об-

работка сернистым газом сульфата бария к стабилизации в его структуре каких-либо ПМЧ не приводила.

Дитионат бария является кристаллогидратом, что позволяет предположить возможность участия кристаллизационной воды в термическом разложении этого вещества и в формировании твердого конечного продукта. Данные, полученные с помощью метода ДТА, показали, что удаление основного количества H_2O из структуры соединения наблюдается в интервале температур 80-110°C. Однако, согласно спектрам ИК продуктов термолиза (рис. 2), в области колебаний молекулярной воды и OH-групп сильное поглощение сохраняется вплоть до глубоких (80-90%) степеней разложения $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$. Причем, спектры имеют хорошо разрешенную структуру как в области валентных, так и деформационных колебаний НОН. Это не позволило связать сохранение данных полос с влиянием атмосферной влаги, поскольку спектр адсорбированной продуктами дегидратации кристаллогидратов воды, как правило, бесструктурен и имеет максимум поглощения при 3440 и 1630 cm^{-1} . Отсюда можно заключить, что остаточная часть воды сохраняется в структуре вещества вплоть до завершающей стадии его термического разложения. Однако, небольшая энергия водородной связи в $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, оцененная на уровне 5-6 ккал/моль, вызывает сомнение в том, что оставшееся количество H_2O будет отщепляться преимущественно по диссоциативному механизму с переходом протона по линии Н-связи к аниону, способствуя реактому понижению термической стабильности последнего. Таким образом, протекание следующей реакции кажется маловероятным:



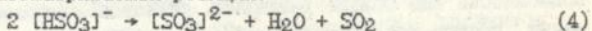
С другой стороны, слабая связь S-S (d-2,17 Å) в $[S_2O_6]^{2-}$ -анионе, термическое разложение дитионитов и оксалатов через стадию гомолитического разрыва связи S-S и C-C соответственно, а также данные ДТА (малый суммарный экзотермический эффект реакции термолиза дитионата по сравнению с экзотермическим эффектом от превращения $BaSO_3$ в $BaSO_4$) указывают на большую вероятность первичной диссоциации дитионат-иона на ПМЧ SO_3^- . Поэтому более предпочтительным кажется взаимодействие остаточной воды с образующимися радикалами:



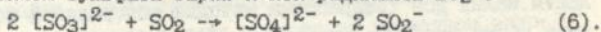
Согласно результатам, полученным с помощью метода ДТА, в системе одновременно с удалением оставшейся части кристаллизационной воды

начинается постепенное выделение SO_2 , что свидетельствует об участии H_2O в термоллизе вещества.

Предполагаемые гидросульфит- и гидросульфат-анионы в свободном виде весьма неустойчивы и зафиксированы не были. При повышенных температурах они должны легко распадаться соответственно на сульфит- и сульфат-ионы, которые действительно являются стабильными продуктами рассматриваемой реакции:



Появляющийся BaSO_3 далее взаимодействует с выделяющимся сернистым газом с образованием сульфата бария и ион-радикалов SO_2^- :



Вероятно, данная элементарная стадия является причиной ускорения всего термического процесса в присутствии диоксида серы. Не исключено, что появление последнего связано также с протеканием параллельной реакции непосредственного взаимодействия ПМЧ SO_3^- между собой ($\text{SO}_3^- + \text{SO}_3^- \rightarrow [\text{SO}_3\text{-O-SO}_2]^- \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-} + \text{SO}_2$).

В главе 4 с целью создания более полного представления об особенностях механизма термического разложения дитионата бария обсуждается вопрос о природе, закономерностях накопления, термостабильности радикальных частиц, образующихся при γ -облучении данного вещества, и влияния их на рассматриваемый процесс. Как показал эксперимент, действие γ -излучения на $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сопровождается образованием и стабилизацией в его структуре устойчивых при $T_{\text{комн}}^\circ$ ПМЧ SO_3^- , характеризующихся интенсивным изотропным сигналом ЭПР с шириной линии $\Delta H \approx 8$ Э и g -фактором 2,0036. Других видов ПМЧ в данных условиях не зафиксировано. Согласно данным ЭПР, доза облучения в интервале $(0,2-20) \cdot 10^4$ Гр не влияет на форму линии сигнала, но увеличивает его интенсивность, что указывает на изменение концентрации радикалов при сохранении их природы и условий стабилизации. Число ПМЧ очень велико и в области $(5-6) \cdot 10^4$ Гр достигает максимального значения порядка 10^{19} спин/г. При более высоких дозах концентрация радикалов перестает изменяться; по-видимому, происходит насыщение ими вещества. В то же время интервал $0-5 \cdot 10^4$ Гр характеризуется прямо пропорциональной зависимостью величины интенсивности наблюдаемого сигнала ЭПР от поглощенной образцом дозы излучения.

Значительный интервал линейности дал возможность предложить $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве дозиметра ионизирующих излучений, работающего в диапазоне $10^{-1}-5 \cdot 10^4$ Гр. Режим многократного сканирования позволил достичь минимально регистрируемой дозы на уровне $5 \cdot 10^{-2}$

Гр. В итоге рабочий интервал доз для данного вещества оказался в несколько раз шире области измеряемых доз в применяемом ныне ала-ниновом дозиметре ($1,0 \cdot 10^4$ Гр). Экспериментальные данные показали, что для дитионата стронция также характерна линейная зависимость концентрации стабилизирующихся в нем ПМЧ SO_3^- от дозы γ -облучения. Причем, в отличие от $BaS_2O_8 \cdot 2H_2O$ их максимальное содержание в данном веществе наблюдается в области выше $8 \cdot 10^4$ Гр, что дает возможность еще больше расширить диапазон измеряемых доз γ -излучения в спин-резонансной дозиметрии. Однако количество образующихся в $SrS_2O_8 \cdot 4H_2O$ радикалов в $\sim 2-2,4$ раза ниже, чем число ПМЧ, появляющихся в тех же условиях в матрице дитионата бария. В области малых доз (разработка методик контроля за которыми в настоящее время наиболее актуальна) это, естественно, ухудшает чувствительность дозиметра на основе дитионата стронция по сравнению с предложенным выше. В итоге, на основе $BaS_2O_8 \cdot 2H_2O$ был разработан неорганический спин-резонансный дозиметр с рабочим интервалом $10^{-1} - 5 \cdot 10^4$ Гр. На данный способ дозиметрии γ -излучения получено авторское свидетельство.

В основу обсуждения механизма образования радикалов SO_3^- при облучении дитионата была положена точка зрения о том, что для данного вещества радиолитическому распаду в первую очередь будет подвергаться кристаллизационная вода, а продукты ее радиолиза - ПМЧ H^+ , OH^+ , O^- , HO_2^- - участвовать во вторичном процессе образования SO_3^- . Однако эксперимент по γ -облучению $SrS_2O_8 \cdot 4H_2O$ показал, что концентрация радикалов SO_3^- , стабилизирующихся в результате этого процесса в его структуре, в ~ 2 раза меньше, чем в $BaS_2O_8 \cdot 2H_2O$. Данный факт позволил усомниться в высказанном предположении, поскольку с возрастанием водности гидрата степень радиационного разрушения анионов уменьшается именно тогда, когда продукты радиолиза H_2O не вступают с ними во взаимодействие.

Кроме того, на то, что процесс образования SO_3^- реализуется без участия воды, указали следующие экспериментальные данные. Было замечено, что к образованию ПМЧ SO_3^- приводит не только γ -, но и внешнее β -облучение ($20^\circ C$, атм воздуха) дитионата бария. В качестве источника облучения были использованы поток электронов с E-4 МэВ и радионуклиды ^{90}Sr активности $\sim 10^4$ Бк. Однако его внутреннее β -облучение радионуклидами ^{90}Sr такой же активности (условия те же) не сопровождалось появлением этих радикалов. В то же время в структуре вещества регистрировались радикальные частицы, характеризующиеся узким ($\Delta H \sim 2\text{э}$) изотропным сигналом ЭПР с g -

2,0106, возможно, принадлежащие ион-радикалу O^- (или O_3^- как продукту его взаимодействия с молекулой кислорода: $O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$), образующемуся в результате радиоллиза кристаллизационной воды дитионата. Если придерживаться точки зрения, что продукты радиолитического превращения H_2O принимают участие в образовании радикалов SO_3^- , то тогда стоило бы ожидать появления последних не только при внешнем β -облучении исходного вещества, но и при внутреннем. Поскольку этого не происходило, то было сделано заключение о том, что процессы образования ПМЧ SO_3^- и радикалов - продуктов радиоллиза кристаллизационной воды - протекают независимо друг от друга. Образование радикалов SO_3^- , по-видимому, является результатом первичной стадии гомолитического разрыва связи S-S в $[S_2O_6]^{2-}$ -анионе, происходящего в ходе поглощения веществом энергии внешнего излучения.

Экспериментальные данные позволили высказать предположение о возможности участия кристаллизационной воды в стабилизации ПМЧ SO_3^- . Действительно, в структуре $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ при $20^\circ C$ радикалы оказались очень устойчивы (хранение облученных образцов на воздухе в течение 1,5 года практически не привело к изменению их концентрации). Однако даже незначительное нагревание сопровождалось постепенным их отжигом. Из рис. 3, на котором представлена зависимость относительной концентрации SO_3^- от температуры (кривая 1), видно, что наиболее интенсивная их рекомбинация наблюдается именно в области удаления кристаллизационной воды (кривая 2). Причем, оба процесса заканчиваются практически одновременно ($120-130^\circ C$).

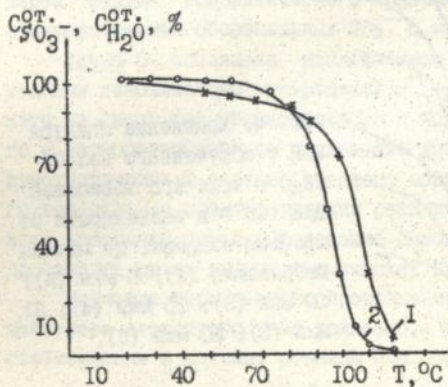


Рис. 3. Температурная зависимость содержания (%) ион-радикалов SO_3^- (1) и кристаллизационной воды (2) в $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Взаимосвязь процессов отжига SO_3^- и ухода из дитионата кристаллизационной воды, вероятно, является результатом их взаимодействия в соответствии со схемой 3, приводящего в итоге к образования сульфит- и сульфат-ионов. Действительно, дальнейшее нагревание образца (начиная с $\sim 180^\circ\text{C}$) сопровождается появлением в нем радикалов SO_2^- (рис. 4), свидетельствующих об образовании BaSO_3 . Соответственно, в ИК-спектрах образца наблюдаются характерные полосы, относящиеся к $[\text{SO}_3]^{2-}$ и $[\text{SO}_4]^{2-}$ -анионам.

Поскольку термическое и терморadiационное разложение дитионата бария сопровождается образованием одинаковых промежуточных продуктов, то можно предположить сходство механизмов этих процессов. Для рассмотрения этого вопроса было проведено термическое разложение при 190°C (атмосфера воздуха) образцов исходного вещества, подвергнутых γ -облучению дозами $(0.2; 1; 2; 5; 10; 20) \cdot 10^4$ Гр. Зависимость скорости процесса термораспада от дозы предварительного облучения изучали по кинетике накопления стабилизирующихся SO_2^- . Экспериментальные результаты показали, что все кинетические кривые независимо от времени облучения образцов имеют такую же S-образную форму, как и кривые, относящиеся к необлучен-

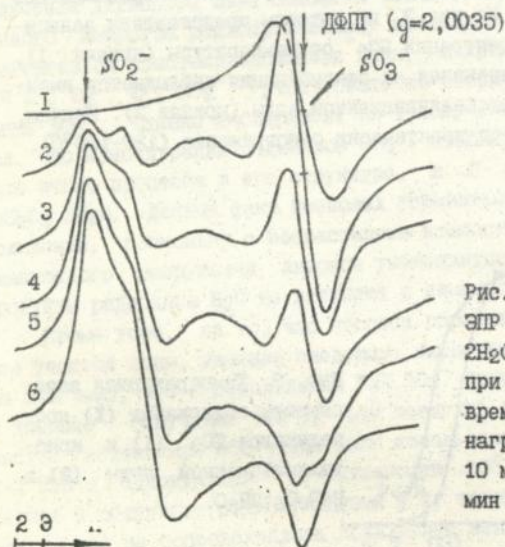


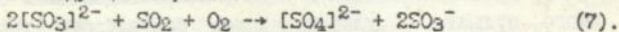
Рис. 4. Изменение спектра ЭПР γ -облученного $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ходе его термолиза при 190°C в зависимости от времени нагрева: до начала нагревания (1); 6 мин (2); 10 мин (3); 15 мин (4); 21 мин (5); 30 мин (6).

ному $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$. Следовательно, процесс термоллиза, протекающий в необлученном дитионате, идентичен процессу, происходящему в облученном веществе. Однако оказалось, что скорость разложения облученного соединения выше, чем необлученного, и растет пропорционально дозе его γ -облучения. Причины ускорения терморadiационной реакции, помимо образования в структуре вещества центров зародышеобразования, могут быть связаны, во-первых, с радиоллизом воды, приводящим к удалению ее из вещества и росту дефектности его структуры; во-вторых, с взаимодействием радикалов SO_3^- между собой или с кристаллизационной водой, сопровождающемся образованием в итоге сульфат- и сульфит-анионов без затраты дополнительной энергии на разрыв связи S-S в дитионат-анионе. Поскольку процесс образования $BaSO_3$, ответственного за стабилизацию радикалов SO_2^- , протекает же после появления в системе анионов $[HSO_3]^-$ (схема 4), то с возрастанием скорости образования последних за счет увеличения (при росте дозы γ -облучения исходного вещества) концентрации ПМЧ SO_3^- должно происходить увеличение скорости рассматриваемой реакции, что и наблюдается в эксперименте. Скорость термического процесса возрастает до тех пор, пока предварительная доза облучения (в области $(5-6) \cdot 10^4$ Гр) не приводит к насыщению дитионата радикалами SO_3^- . Таким образом, увеличение скорости терморadiационного разложения $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ с возрастанием дозы предварительного облучения связано с ростом скорости образования в конечном продукте $[SO_3]^{2-}$ -анионов. Приведенные факты свидетельствуют о сходстве механизмов термического и терморadiационного разложения дитионата, что подтверждает предположение о протекании термоллиза через стадию гомолитического разрыва связи S-S с одновременным взаимодействием образованных SO_3^- с кристаллизационной водой.

Глава 5 посвящена исследованию механизмов образования и условий стабилизации ион-радикалов SO_3^- и SO_2^- . С этой целью была изуч. на смесь фаз промежуточного и конечного продуктов термического и терморadiационного разложения дитионата бария - $BaSO_3/BaSO_4$, присутствующая в составе твердого образца вместе с фазой исходного вещества на всем протяжении реакции. Термоллиз сульфита бария тоже протекает через образование смеси $BaSO_3/BaSO_4$, что позволяет проследить связь данных термических процессов между собой.

Изучение термического превращения сульфита бария в сульфат в атмосфере сернистого газа показало, что процесс начинается со стабилизации в матрице образца ПМЧ, отличных от SO_2^- . Причем к их

образованию приводит даже непродолжительная (несколько минут) обработка исходного вещества диоксидом серы при 20°C. При этом параметры их спектра ЭПР соответствуют ион-радикалам SO_3^- в структуре облученного $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (почти изотропная одиночная форма линии с g-фактором 2,0036). Исходя из того, что молекула SO_2 обладает большим сродством к электрону (теплота образования SO_2^- составляет $93,0 \pm 0,2$ ккал/моль) и предполагая необходимость присутствия кислорода как окислителя, примесь которого, как правило, содержится в реакционной системе, схему образования наблюдаемых SO_3^- можно выразить следующим образом:



Анализ данных ИК спектроскопии подтвердил возможность протекания процесса по указанной схеме. Спектры ИК, представленные на рис. 5, показали, что уже при $T_{\text{комн.}}$ после обработки BaSO_3 сернистым газом в системе наблюдается до 20% содержания сульфат-анионов (с характеристическими полосами в области 648 см^{-1} ; 1094 см^{-1}), т.е. происходит образование смеси фаз $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$.

Согласно экспериментальным данным, при 20°C радикалы SO_3^- , стабилизированные в матрице $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$, также, как и в случае стабилизации их в структуре $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, являются устойчивыми.

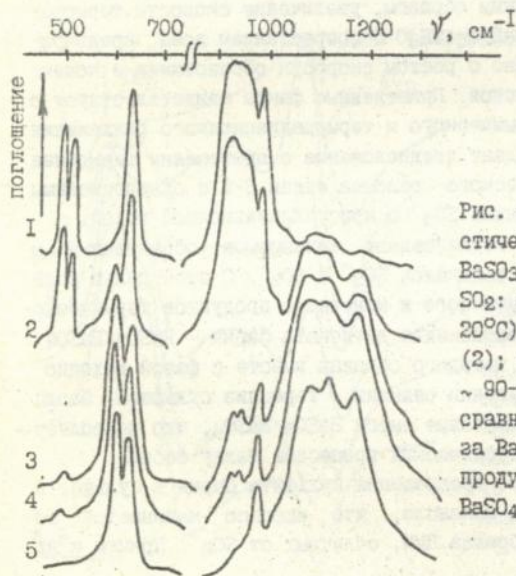


Рис. 5. Изменение характеристических полос в ИК-спектре BaSO_3 в ходе его термолиза в SO_2 : исходный BaSO_3 (воздух, 20°C) (1); BaSO_3 (SO_2 , 20°C) (2); степень разл. (α) BaSO_3 ~ 90-95% (3); спектр (для сравнения) продукта термолиза $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha \approx 98-99\%$ (4); продукт термолиза сульфита - BaSO_4 (5).

Причем их устойчивость сохраняется не только в атмосфере SO_2 , но и при выдерживании образцов в воздушной среде. Однако последующий термолиз образца приводит (аналогично поведению SO_3^- в дитионате) к уменьшению концентрации данных ПМЧ. Одновременно этот процесс сопровождается медленным изменением формы линии сигнала ЭПР, которая, начиная с $\sim 70^\circ\text{C}$, постепенно становится анизотропной с главными компонентами g -фактора: $g_1=2,0048$; $g_2=2,0036$; $g_3=2,0012$. Тот факт, что анизотропия не вносит изменений в гребень величину $g_{\text{ср.}}=2,0032$, свидетельствует о сохранении природы наблюдаемых частиц.

Было высказано предположение, что причиной изменения анизотропии g -фактора может являться дальнейшее накопление в исследуемой системе сульфата бария, приводящее к изменению координационного окружения ПМЧ, а следовательно, к изменению их структуры. Это предположение подтвердилось образованием в γ -облученном ($4 \cdot 10^4$ Гр, 20°C) BaSO_4 устойчивых ПМЧ, характеризующихся такими же значениями g -фактора, что и изучаемая частица, и интерпретированных как ион-радикалы SO_3^- . Кроме того, о возможности влияния сульфата бария на состояние данных радикалов при стабилизации их в $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$ говорят ЭПР спектры предварительно дегидратированного γ -облученного дитионата бария (BaS_2O_6), подвергнутого нагре-

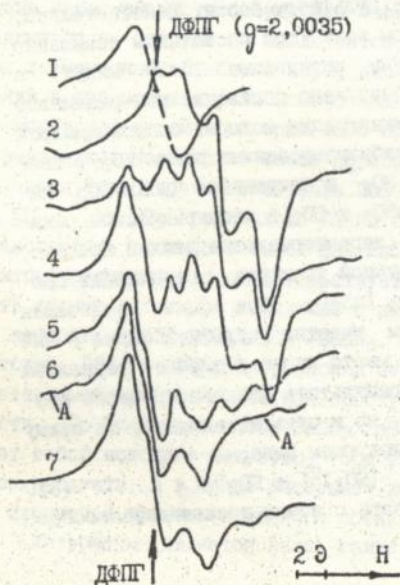
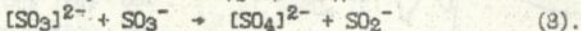


Рис. 6. Изменение формы сигнала в спектре ЭПР предварительно обезвоженного γ -облученного дитионата бария в ходе нагревания: $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($4 \cdot 10^4$ Гр, 20°C) (1); BaS_2O_6 ($4 \cdot 10^4$ Гр): t° - 20° (2); 100° (3); 140° (4); 160° (5); 180°C (6); BaSO_4 , для сравнения ($4 \cdot 10^4$ Гр, 20°C) (7).

ванию в области 20-200°C (рис. 6). Рисунок показывает, что в этом температурном интервале происходят значительные изменения спектров, заключающиеся в формировании анизотропного сигнала А (спектры 3-6), по параметрам и форме линии совпадающего с сигналом, принадлежащим ПМЧ SO_3^- , стабилизированным, однако, уже не в структуре дитионата, а в матрице $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$ или облученном BaSO_4 (спектр 7). Процесс формирования заканчивается при 170-190°C. Согласно ИК-спектрам, в области ~180 °C в системе на фоне интенсивных характеристических полос, относящихся к аниону $[\text{S}_2\text{O}_6]^{2-}$, действительно уже можно зарегистрировать слабые полосы, принадлежащие сульфат-аниону. Возможность стабилизации SO_3^- смесью фаз $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$ подтверждается фактом, что в отличие от такого же вида ПМЧ, стабилизированных в структуре $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в облученном дитионате они устойчивы вплоть до 180-200°C.

Экспериментальные данные показали, что дальнейшее нагревание в изотермических условиях (190-200°C) облученного BaS_2O_6 приводит, как и в случае терморadiационного разложения $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, к постепенной рекомбинации ПМЧ SO_3^- и одновременному накоплению SO_2^- . Поскольку та часть радикалов SO_3^- , которые характеризуются анизотропным сигналом ЭПР, стабилизирована матрицей $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$, то, по-видимому, наблюдаемые процессы являются следствием их взаимодействия с компонентом смеси - сульфитом бария. Действительно, при нагревании BaSO_3 в сернистом газе (при постоянном повышении температуры на 10-20°C с временным интервалом 15-20 минут) в системе, начиная с ~60°C, было обнаружено появление ион-радикалов SO_2^- , непрерывное увеличение концентрации которых сопровождалось параллельным уменьшением числа стабилизированных ранее SO_3^- . Взаимные возрастание количества ПМЧ SO_2^- и сокращение числа SO_3^- наблюдались также в ходе нагрева BaSO_3 в SO_2 в изотермическом режиме (250°C). При этом спектры ЭПР, характеризующие данный процесс, имели почти полное сходство с группой спектров, отражающих процесс терморadiационного разложения BaS_2O_6 . Эти факты позволили сделать вывод о непосредственном участии сульфита бария и ПМЧ SO_3^- в образовании SO_2^- , имеющем место также в случае термолиза облученного BaS_2O_6 . Поскольку в результате данного процесса происходит накопление не только SO_2^- , но и сульфат-анионов, то схему его протекания можно выразить в следующем виде:



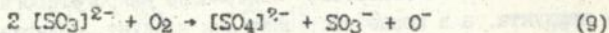
Есл. радикалы SO_3^- рассматривать с точки зрения дефектообра-

зования как дефекты структуры $BaSO_3$, то наблюдаемое с повышением температуры уменьшение их начальной концентрации можно объяснить реакцией превращения данного вещества в $BaSO_4$ при соответствующем изменении природы дефектов реакционной системы. Появление новой фазы происходит, по-видимому, в результате отрыва от сульфит-аниона радикала O^- с целью достройки SO_3^- до продукта реакции - иона $[SO_4]^{2-}$ с одновременным образованием ПМЧ SO_2^- уже как дефекта структуры сульфата. Вероятно, поэтому при преимущественном содержании в системе $BaSO_4$, как минимум при количественном соотношении фаз $BaSO_3/L-SO_4 \sim 2:3$, ПМЧ SO_3^- зарегистрировать уже не удастся. В такой матрице наблюдаются только радикалы SO_2^- . Причем, при дальнейшем увеличении в ней сульфата бария их число продолжает расти. Однако, как показал эксперимент, температурная зависимость концентрации SO_2^- носит экстремальный характер: максимальное количество стабилизирующихся ПМЧ (до 10^{18} спин/г) достигается при $\sim 570-590^\circ C$. При этом, согласно данным ИК-спектроскопии, фазовый состав образованной смеси равен $\sim 1:9$. Дальнейшее накопление в системе $BaSO_4$ приводит к сокращению числа SO_2^- , что, по-видимому, связано с непрерывно уменьшающимся количеством $BaSO_3$, как источника SO_3^- . В итоге, по данным ЭПР и ИК-спектроскопии, при достижении системой чистого сульфата бария не только SO_3^- , но и SO_2^- радикалов в ней уже не наблюдается. Не образуется никаких ПМЧ и при термической обработке $BaSO_4$ диоксидом серы. Однако при появлении в его составе фазы $BaSO_3$, например, в ходе восстановления элементарной серой в области $\sim 500-600^\circ C$, в нем сразу фиксируется определенное количество вновь образованных SO_2^- . С другой стороны, пока существует чистая фаза $BaSO_3$, в ней также не наблюдается ни SO_3^- , ни SO_2^- радикалов. Таким образом, оба вида ПМЧ способны существовать только в смеси фаз $BaSO_3/BaSO_4$. С точки зрения дефектообразования это свидетельствует о необходимости рассматривать данную матрицу в комплексе с дефектами структур составляющих ее веществ: $BaSO_3/SO_3^-/SO_2^-/BaSO_4$. Однако, с учетом результатов методов РФА и ИК-спектроскопии ее нельзя представлять ни в качестве смешанной фазы, ни как простую механическую смесь двух веществ. По всей видимости, $BaSO_3/BaSO_4$ в начале реакции представляет собой исходное вещество, содержащее микрогетерогенную примесь продукта, а в конце выступает как продукт, содержащий в своей структуре примесь исходного соединения.

Интересным является факт, свидетельствующий о сходстве усло-

ний стабилизации радикалов SO_2^- в продуктах термоллиза сульфита и дитионата бария. Из рис. 5 видно, что ИК-спектр 4 конечного продукта термоллиза дитионата идентичен спектру 3 сульфита бария после его термического превращения на 90% в сульфат. Причем, в обоих случаях образцы содержат радикалы SO_2^- в количестве, приближающемся к максимальному. Исходя из того, что в присутствии смеси фаз $BaSO_3/BaSO_4$ элементарному химическому акту образования SO_2^- предшествует реакция образования SO_3^- , можно сделать заключение о протекании термического разложения $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ через обе эти стадии. Невозможность наблюдения в ходе данного процесса ПМЧ SO_3^- , как дефектов структуры $BaSO_3$, вероятно, является следствием преобладания в составе матрицы $BaSO_3/BaSO_4$ сульфата бария, а следовательно, и радикалов SO_2^- , мешающих их регистрации. Действительно, согласно ИК-спектрам (рис. 2), количество сульфита бария, регистрируемое при термоллизе исходного дитионата, не превышает 6-8%.

Как свидетельствует схема 7, в реакции образования ПМЧ SO_3^- , а следовательно, и SO_2^- должен участвовать кислород. О необходимости его присутствия в реакционной системе говорят экспериментальные результаты. Прежде всего, тот факт, что при термоллизе $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$ в запаянной ампуле (при дефиците O_2) максимальное число стабилизирующихся SO_2^- в сравнении с их количеством, накопленным в ходе реакции в открытой ампуле, может снижаться почти на порядок. Кроме того, реакция термического превращения $BaSO_3$ (в интервале 50-400°C) показала, что независимо от условий протекания, она сопровождается появлением в твердой фазе SO_3^- , а затем и SO_2^- радикалов. Однако концентрация обоих видов ПМЧ уменьшается в следующей последовательности используемых атмосфер: $SO_2 > O_2 > \text{воздух} > Ar > \text{вакуум без откачки} (\sim 10^{-1} \text{ Торр}) > \text{вакуум с постоянной откачкой газообразных соединений} (\sim 10^{-2} \text{ Торр})$. Причем разница между максимальным их количеством в кислородной среде и вакуумных условиях составляет более одного порядка. По-видимому, причина необходимого присутствия O_2 для образования радикалов SO_3^- при термоллизе $BaSO_3$ в отсутствие сернистого газа связана с созданием условий для ухода электрона из аниона $[SO_3]^{2-}$. Роль электроноакцепторной частицы в данном случае, вероятно, играет атом O (теплота образования O^- почти в 2 раза больше теплоты образования O_2^-):



(вследствие малой стабильности ПМЧ O^- при повышенных температурах

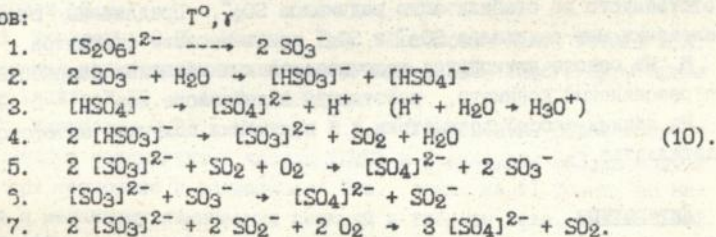
не обнаруживаются).

Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что независимо от реакционных сред в системе одновременно с образованием ПМЧ SO_3^- протекает процесс образования сульфат-анионов. Иными словами, реакционная система нуждается в создании для радикалов стабилизирующей матрицы $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$, в чем также участвует кислород. В противном случае в условиях термолиза сульфита в диоксиде серы следовало бы ожидать образования SO_3^- по механизму простого переноса электрона от электронодонорных анионов $[\text{SO}_3]^{2-}$ к электроноакцептным молекулам SO_2 с одновременной стабилизацией радикалов SO_2^- в составе чистой фазы BaSO_3 , чего на самом деле не происходит.

Таким образом, роль кислорода в рассматриваемых термических процессах состоит: 1) в его участии в образовании SO_3^- ; 2) в создании для них и образующихся далее SO_2^- условий для стабилизации - смеси фаз $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$.

Все экспериментальные результаты, приведенные в данной главе для BaSO_3 , характерны для сульфитов остальных щелочноземельных металлов, что подтверждается на примере сульфита стронция. Причем, радикалы SO_2^- (с параметрами g-фактора $g_1=2,0121$; $g_2=2,0075$; $g_3=2,0031$) в матрице $\text{SrSO}_3/\text{SrSO}_4$ оказываются не менее устойчивыми, чем в $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$.

В итоге, на основании изложенного материала предлагается полная схема механизма разложения дитионатов щелочноземельных металлов:



ВЫВОДЫ

1. Методами ИК- и ЭПР спектроскопии установлено, что термическое разложение дитионата бария протекает с образованием промежуточного стабильного соединения - сульфита бария - и устойчивых ПМЧ, характеризующихся анизотропной формой линии с компонентами

g-фактора $g_1=2,0133$; $g_2=2,0108$; $g_3=2,0042$, интерпретированных как ион-радикалы SO_2^- .

2. Обнаружено, что в образовании ПМЧ SO_2^- принимает участие сульфит бария. Стадией, предшествующей этому процессу, является образование ион-радикалов SO_3^- в матрице $BaSO_3$ в присутствии кислорода.

3. Установлено, что γ -облучение $BaS_2O_8 \cdot 2H_2O$ приводит к образованию и стабилизации с участием кристаллизационной воды ион-радикалов SO_3^- . Терморadiационное разложение дитионата сопровождается рекомбинацией ион-радикалов SO_3^- и накоплением ион-радикалов SO_2^- .

4. Показано, что протекание процесса термолиза через стадии образования SO_3^- и SO_2^- радикалов характерно для классов дитионатов и сульфитов всех щелочноземельных металлов. Оба вида ПМЧ устойчивы только в составе смеси фаз $MeSO_3/MeSO_4$, представляющей собой в начале реакции исходное соединение с микрогетерогенной примесью конечного продукта и в конце - продукт с микрогетерогенной примесью исходного вещества.

5. На примере $BaS_2O_8 \cdot 2H_2O$ предложена схема механизма термического и терморadiационного разложения дитионатов щелочноземельных металлов, заключающаяся в предварительном разрыве под воздействием ионизирующего излучения или тепловой энергии связи S-S в дитионат-анионе и последующим взаимодействием образованных SO_3^- с кристаллизационной водой с появлением в итоге сульфита бария, ответственного за стабилизацию радикалов SO_2^- . Предложены схемы образования ион-радикалов SO_3^- и SO_2^- при термолизе сульфитов.

6. На основе дитионатов щелочноземельных металлов разработан спин-резонансный дозиметр, работающий в диапазоне доз $10^{-1}-5 \cdot 10^4$ Гр. На данный способ дозиметрии γ -излучения получено авторское свидетельство.

Литература

1. Bloom M., Eachus R. An ESR study of the chlorate anion centre in irradiated barium sulphate// J.Chem.Soc. (A).-1970.-N 8. -P. 1235-1238.
2. Schoonheydt R., Lunsford J. An electron paramagnetic resonance study of SO_2^- on magnesium oxide// J.Phys.Chem.-1972.-V.76, N 3.-P. 323-328.

3. Sunandana C. Low temperature ESR studies on KHSO_4 // Phys. Status Solidi.-1983.-V. B119, N 1.-P. K59-K64.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Богусевич С.Е., Потапович А.К., Уголев И.И. Образование и стабилизация свободных радикалов при термическом разложении дитионата бария // Тез. докл. на 3 Всес. конф. "Квантовая химия и спектроскопия твердого тела".-Свердловск.-1989.-С. 73.

2. Богусевич С.Е., Макагун В.Н., Потапович А.К., Уголев И.И., Шингель И.А. ИК-спектроскопическое исследование продуктов термического разложения дитионата бария // Тез. докл. на 12 Всес. совещ. "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений".-Минск.-1989.-С.73.

3. Богусевич С.Е., Макагун В.Н., Потапович А.К., Уголев И.И. Исследование термоллиза сульфита бария методами ЭПР и ИКС // Тез. докл. на 6 Всес. совещ. "Спектроскопия координационных соединений".-Краснодар.-1990.-С.115.

4. Богусевич С.Е., Макагун В.Н., Потапович А.К., Уголев И.И., Шингель И.А. Исследование термического разложения дитионата бария методами ЭПР и ИК спектроскопии // Журн. прикл. спектр.-1990.-Т.53, N 5.-С. 806-812.

5. А.с. 1699267 СССР, МК⁵ G 01 T 1/04. Способ дозиметрии гамма-излучения / С.Е.Богусевич, М.П.Лапковский, А.К.Потапович, И.И.Уголев.-3 с.

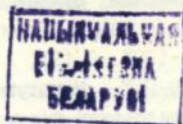
6. Богусевич С.Е., Макагун В.Н., Потапович А.К., Уголев И.И. Особенности терморadiационной деструкции $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн.прикл. спектр.-1991.-Т.55, N 4.-С. 613-618.

7. Богусевич С.Е., Макагун В.Н., Уголев И.И. Образование и стабилизация парамагнитных частиц (ПМЧ) в структурах $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и BaSO_3 при термоллизе и радиоллизе // Тез. докл. на 11 Совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле.-Минск.-1992.-С.265-267.

8. Богусевич С.Е., Уголев И.И. Новый метод контроля за радиоактивными загрязнениями в окружающей среде // Тез. докл. на 15 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии "Химические проблемы экологии".-Минск,-1993.-Т.1.-С.114.

9. Богусевич С.Е., Уголев И.И., Макагун В.Н., Потапович А.К. Особенности образования и стабилизации парамагнитных частиц в

структурах $\text{Ba}_7\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и BaSO_3 // Журн. прикл. спектр.-1993.-Т.58,
№ 5-6.-С.511-515.



Подписано в печать 31.12.93.

Бумага типографская № 1

Усл.печ.л.1,5

Тираж 100 экз.

Зак. 3

Формат 60x84,1/16.

Печать офсетная.

Учет.изд.л. 1,39

Бесплатно.

Отпечатано на ротапринтере ЦНБ АН РБ. 220601, Минск,
ул.Сурганова, 15.

AB 36.461

[Faint, illegible text or stamp]