

УДК 546.79 : 539.2

**ПРИМЕНЕНИЕ ИНЕРТНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ГАЗОВ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ*****Г. М. Жаброва и М. Д. Шибанова*****ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Введение	1406
2. Теоретические основы эманационных методов. Способы введения и измерения инертных радиоактивных газов	1407
3. Эманирующая способность как функция удельной поверхности твердых тел	1414
4. Применение инертных радиоактивных газов для изучения фазовых переходов, изменений кристаллической структуры, подвижности и размеров частиц	1416
5. Изучение термического разложения и взаимодействия твердых тел эманационными методами	1419
6. Выделение инертных радиоактивных газов при протекании хемосорбционных и каталитических процессов на поверхности твердых тел	1422

1. Введение

Развитие работ по исследованию твердых тел требует применения различного рода чувствительных методов изучения их фазовых и химических превращений, возникновения нарушений и дефектов кристаллической решетки, изменения свойств поверхности и т. д.

Наряду с физическими методами исследования, представляет интерес применение радиохимических методов, позволяющих непрерывно фиксировать по выделению инертных радиоактивных газов различного рода изменения, происходящие во время тех или иных процессов в твердом теле при температуре опыта. Для обозначения инертных радиоактивных газов, образующихся при ядерных превращениях, часто применяют общий термин «эманация», а методы исследования, базирующиеся на введении в твердое тело инертных радиоактивных газов и на последующем измерении доли выделяющейся эманации или эманирующей способности вещества, обычно называют эманационными.

Классический эманационный метод, использующий природные радиоактивные инертные газы, был предложен Коловрат-Червинским¹ и далее развит и усовершенствован в работах Хана², Цименса и Флюгге^{3, 4} и Старика⁵. В настоящее время известны различные видоизменения этого метода^{6, 7, 8}, основанные на применении радиоактивных изотопов инертных газов.

Обзор работ по теории и применению эманационного метода при исследовании реакций в твердом теле приведен в статьях Хана^{2, 9} и в монографии Валь и Бонера¹⁰.

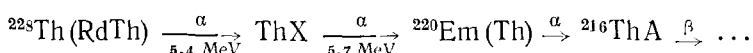
За последнее время, в связи с развитием работ по мирному использованию атомной энергии и постановкой новых задач в области физико-химии твердого тела, опубликовано большое количество исследований по применению различных вариантов эманационного метода для изучения твердых тел. Одновременно значительно расширился круг вопросов, изучаемых эманационными методами, причем во многих случаях

последние применяются в сочетании с рентгеноструктурным, термографическим, dilatометрическим и сорбционными методами, что дает возможность более однозначной трактовки получаемых результатов^{11, 12, 13}.

2. Теоретические основы эманационных методов.

Способы введения и измерения инертных радиоактивных газов

Эманационный метод принципиально отличен от других радиохимических методов и основан в своем классическом варианте на свойстве некоторых радиоэлементов, таких как радий, ThX, AcX выделять при своем распаде радиоактивные благородные газы — эманации, количество которых определяется с большой степенью точности по их α -излучению. Реже используется измерение β -излучения активного осадка эманации²:



Принцип метода состоит во введении в исследуемое твердое тело материнского изотопа (Ra, RdTh, AcX), непрерывно генерирующего при своем радиоактивном распаде эманации, и в последующем измерении доли радиоактивного благородного газа, способной выделиться из образца при определенных условиях^{4, 10}. Эта выделяющаяся часть эманации или эманирующая способность данного вещества является, в общем случае, функцией температуры, поверхности и состояния кристаллической решетки твердого тела. Коэффициентом эманирования называют, как правило, отношение выделенной части эманации к общему количеству ее, образующемуся в исследуемом образце при установлении стационарного состояния. Так как выделяющийся радиоактивный газ инертен и не реагирует с твердым телом, то полученные результаты не осложняются какими-либо побочными химическими взаимодействиями.

Свое развитие классический эманационный метод получил в основном благодаря работам Коловрат-Червинского, Хана, Цименса, Флюгге, Старика и других авторов. Наиболее развернутая теория эманирования впервые приведена в работах Флюгге и Цименса^{3, 14, 15}, где подчеркнута наличие двух принципиально различных механизмов выделения атомов эманации. Первый связан с той частью атомов, которая выделяется непосредственно за счет энергии отдачи при радиоактивном распаде материнского радиоэлемента, а второй — с атомами эманации, образующимися внутри и выделяющимися путем диффузии по вакансиям, капиллярам и трещинам твердого тела. Величины эманирующей способности, обусловленной процессом радиоактивной отдачи и диффузии, обозначим соответственно через E_0 и E_d . Тогда общая эманирующая способность препарата, определяемая экспериментально и обозначаемая обычно через EV , состоит из двух частей, т. е. $EV = E_0 + E_d$. В работах Цименса рассмотрено выделение эманации как из одной частицы¹⁵, так и из агрегата частиц¹⁴. Атом отдачи из частицы будет выделяться только в случае нахождения материнского элемента на расстоянии x , не превышающем пробега отдачи R . В этом случае средняя доля атомов, образующихся в пределах R от поверхности будет равна объему, в котором образуется атом эманации, деленному на весь объем. Средняя доля выбрасываемых из частицы атомов, образующихся на расстоянии $x < R$ от поверхности равна:

$$\frac{\int_0^R \frac{2\pi R(R-x)}{4\pi R^2} \cdot dx}{R} = \frac{\int_0^R \frac{R-x}{2R} dx}{R} = 1/4 \quad (1)$$

Тогда

$$E_0 = 1/4 \cdot \frac{R \cdot S}{v},$$

где S — поверхность, а v — объем частицы, или

$$E_0 = \frac{R}{4} \cdot \rho \cdot \frac{S}{m}, \quad (2)$$

где ρ — плотность и m — масса частицы.

Это справедливо для частиц размером $\geq 10^{-4}$ см. Диффузионная составляющая эманирования будет в общем случае зависеть от коэффициента диффузии D инертного газа через твердое тело и радиоактивной постоянной λ распада эманации.

Автор¹⁵ предлагает уравнение:

$$E_d = \sqrt{\frac{D}{\lambda}} \rho \frac{S}{m} \quad (3)$$

Тогда

$$EV = E_0 + E_d = \left(\frac{R}{4} + \sqrt{\frac{D}{\lambda}} \right) \rho \frac{S}{m} \quad (4)$$

При рассмотрении процесса эманирования для агрегата частиц необходим также учет отдачи косвенного действия, возникающей при столкновении атома отдачи с соседней частицей твердого тела. Для частиц, меньших одного микрона, промежутки между частицами, как правило, не превышают величин пробега отдачи, и атомы эманации выделяются в основном за счет отдачи косвенного действия. Доля этих атомов является чувствительной функцией состава твердого тела и наличия тех или иных примесей. В статье Гетте¹⁶, например, отмечается увеличение эманирования гидроокиси цинка по торону с 22 до 60% при добавлении неактивной гидроокиси железа. Разработка теории процесса эманирования для агрегата частиц усложняется необходимостью учета длины и диаметра пор, соотношения объема пор и объема отдельной частицы и возможной адсорбции эманации на поверхности частиц.

Для практического использования приведенных уравнений (1—4) необходимо знание величины пробега отдачи R , для которого Флюгге и Цименс³ предлагают уравнение

$$R = g \frac{1}{\rho} \left(\frac{\overline{AB}}{s} \right) \quad (5)$$

где g — фактор пропорциональности, ρ — плотность, $\frac{\overline{AB}}{s}$ — среднее

отношение атомного веса к тормозной способности твердого тела, которую авторы³ без достаточных оснований принимают равной тормозной способности твердого тела по отношению к α -частицам¹⁷. Авторы также делают предположения о пропорциональности величины пробега

отдачи R квадрату энергии отдачи ϵ_0 , т. е.

$$R \sim C\epsilon_0^2 \quad (6)$$

Для расчета фактора пропорциональности g в уравнении (5) необходимо определение эманурующей способности, обусловленной только отдачами. Это может быть сделано, например, при измерении коэффициентов эманирования по выделению двух эманаций, имеющих разный период полураспада или измерением температурного коэффициента эманирования¹⁰. Для радона и торона постоянную g можно найти непосредственно по измерению эманурующей способности стеклянных палочек известных размеров¹⁸.

Фактор g соответственно равен $57 \cdot 10^{-8}$ (радон) и $74 \cdot 10^{-8}$ (торон).

Если принять, что все атомы отдачи выделяются сразу после образования и скорость их выделения не зависит от количества инертного газа в образце, тогда для свежеприготовленного образца определяемая эманурующая способность практически обусловлена только отдачами. Диффузионная же составляющая будет функцией общей концентрации газа, возраста и температуры образца. Так как величина энергии отдачи при α -излучении имеет порядок $100\,000$ eV, а тепловая энергия составляет $\sim 0,1$ eV, то эманирование отдачи практически не зависит от температуры, и температурный коэффициент процесса выделения эманации определяется ее диффузионной составляющей¹⁰. Тогда

$$E_d = Ae^{-\epsilon_{EV}/RT} \quad (7)$$

где ϵ_{EV} — энергия активации процесса эманирования. Следует заметить, что применение уравнений (2—6) ограничено, так как в них не учитываются такие побочные явления, как адсорбция, отдача косвенного действия и возможные изменения самого образца.

В статье Баулха и Дункана¹⁹ приводится сравнение расчетных и опытных величин для пробега атомов отдачи эманации, полученных как по уравнению Флюгге и Цименса¹⁵, так и по формулам, предложенным в работе¹⁹. Авторы считают, что оба уравнения Цименса [см. формулы (5) и (6)], дающие взаимоотношения длины пробега и энергии атомов отдачи, неудовлетворительны. Исходя из классического уравнения Бора²⁰ для адиабатического столкновения атома отдачи с атомом тормозящего газа:

$$R_0 = \frac{m_e \epsilon}{\pi N h^2 Z_1^{1/3} Z_2} \quad (8)$$

где m_e — масса электрона, N — число атомов тормозящего материала в см^3 , Z_1 и Z_2 — заряды ядер атома отдачи и ударяющегося атома соответственно, R_0 — средний пробег атома отдачи, ϵ — энергия атома отдачи.

Баулх и Дункан предложили уравнение для расчета числа атомов отдачи с длиной пробега R . В цитируемой работе определялись пробег и энергия атомов отдачи для ThC'' и RaA. Атомы отдачи проходили известное расстояние от источника до собирающей пластинки металла через газовую тормозящую среду, давление которой измеряли с большой степенью точности. Последующую активность собирающей пластинки измеряли счетчиком Гейгера. При обработке результатов учитывался как геометрический фактор (т. е. зависимость числа атомов отдачи, достигающих пластинки, от геометрии используемой аппаратуры), так и

степень разбрасывания, т. е. отклонение пробега от его среднего значения. Учет этих факторов при сравнении теоретических и экспериментальных результатов приводит, по мнению авторов¹⁹, к удовлетворительному согласию с экспериментом. Так, для торона при энергии отдачи, равной 103 keV, рассчитанная средняя длина пробега в воздухе при атмосферном давлении равна 0,059 см, а экспериментально найдено³ 0,083 см; в стеарате бария рассчитанная длина пробега равна 960 Å, а определенная экспериментально 940 Å²¹.

Энергию отдачи ϵ_R рассчитывали по уравнению:

$$\epsilon_R = 4\epsilon_\alpha/M \quad (9)$$

где ϵ_α — энергия α -распада, M — масса атома отдачи.

В заключение в статье¹⁹ отмечено, что формула (8) дает лучшее согласие с экспериментом по сравнению с уравнениями (4—6), предложенными Флюгге и Цименсом, так как средний пробег атомов отдачи пропорционален скорее первой степени, чем квадрату энергии отдачи. Кроме того, уравнение (5) выведено без учета степени разброса, который зависит от тормозящей среды, и в необоснованном предположении одинаковой тормозной способности вещества, как по отношению к α -частицам, так и к атомам отдачи. Следует отметить, что теоретические расчеты R_0 дают удовлетворительное согласие с экспериментом далеко не для всех систем и требуют дополнительной постановки довольно сложных опытов; поэтому большинство работ, использующих эманационный метод исследования, ограничивается качественной трактовкой получаемых результатов.

Очень важен для эманационного метода выбор способа введения и характер распределения эманлирующего материнского радиоэлемента в исследуемом твердом теле. Этот вопрос довольно подробно рассматривается в статье Цименса⁴, где указывается на возможность равномерного распределения радиоэлемента для большинства осадков с широко развитой поверхностью даже при отсутствии изоморфизма. В упомянутой работе описаны также различные типы эманационно-температурных кривых, которые, как правило, фигурируют во всех последующих исследованиях, использующих метод эминирования. К таким кривым относятся: 1) температурные кривые (LT), для получения которых эманлирующая способность (EV) измеряется при непрерывном подъеме температуры образца; 2) температурные кривые (RT), когда измерение EV происходит после прерывания нагрева в данной точке и охлаждения образца; 3) изотермы — т. е. кривые, характеризующие изменение EV в зависимости от времени или навески образца при постоянной температуре; 4) кривые охлаждения, характеризующие EV непосредственно в ходе охлаждения образца, предварительно нагретого до высокой температуры; 5) повторные кривые, полученные на основании измерения эминирования образца при повторном непрерывном повышении температуры с заданной скоростью.

В более поздних работах, выполненных с применением классического эманационного метода, была показана практическая независимость изменения EV с температурой при двух способах введения (соосаждение и пропитка) исходного материнского изотопа в исследуемое твердое тело. Введение радиотория путем пропитки уже готового осадка исследуемого твердого вещества приводит, как правило, к большим абсолютным значениям эманлирующей способности по сравнению с образцами, мечеными радиоторием в процессе осаждения, но не меняет характера изменения EV с температурой. Это показали Жаброва и Шибанова^{22, 23} при

пропитке гидроокисей Mg и Zr водными растворами радиотория, а также Заборенко и Тэтнер²⁴ при пропитке неорганических солей спиртовыми растворами RdTh.

Наряду с классическим вариантом эманационного метода в настоящее время используются некоторые его видоизменения, отличающиеся в основном принципиально иным способом введения радиоактивного инертного газа в исследуемое твердое тело. Особенности, общими для всех этих методов, является то, что инертный радиоактивный газ выделяется только путем диффузии и не пополняется при выделении, в связи с чем возникает необходимость учета его распада во времени.

Одним из таких видоизменений классического эманационного метода является метод поверхностной радиоактивной газовой метки, разрабатываемый Ехом в Чехословакии^{6, 25, 26}. В этом случае радиоактивный инертный газ: радон, ксенон (^{131}Xe) или криптон (^{85}Kr) вводится в тонкие поверхностные слои посредством ионной бомбардировки поверхности твердого тела в высокочастотном разряде⁶. Глубина проникновения в твердое тело составляет 10—30 Å. Как количество включенного в поверхность образца радиоактивного газа, так и скорость его выделения зависят от структуры и состояния поверхности. Это первоначально было изучено на примере термического разложения оксалата никеля и исследования поверхности стекол различной обработки²⁵. В отличие от эманационного метода, основанного на непрерывном образовании инертного радиоактивного газа внутри твердого тела, метод поверхностной газовой метки базируется на введении определенного ограниченного количества радиоактивного газа, причем, как уже отмечалось, радиоактивные атомы проникают на очень незначительную глубину и могут выделяться только путем диффузии. Этот метод меченой поверхности можно использовать как для определения топографии различных поверхностных структур, так и для наблюдения за ходом поверхностных химических реакций, изменяющих скорость выделения поверхностной газовой метки.

Иной способ введения эманации предложил Линднер⁸. Метод основан на внедрении атомов эманации радия — радона в поверхность исследуемого твердого тела посредством отдачи при помещении данного образца в раствор $^{226}\text{RaCl}_2$. Радон проникает на глубину 100—150 Å, а оставшийся RaCl_2 удаляется отмывкой. При достаточно малых размерах зерен ($\sim 0,5\mu$) происходит равномерное распределение атомов эманации в веществе. Заметим, что необходимость соприкосновения исследуемых образцов с раствором и водой безусловно ограничивает возможности использования данного метода введения радиоактивного благородного газа в поверхность твердого тела.

Близко к рассмотренным выше случаям стоит также принцип использования эманационного метода, предложенный Яжима и другими^{17, 27}. В этих работах используются радиоактивные изотопы (ксенон, криптон и др.), но вводятся они в исследуемое твердое тело путем смешения его с двуокисью урана и последующего облучения смеси тепловыми нейтронами. Тогда, посредством энергии отдачи, радиоактивные инертные газы, являющиеся продуктами деления, захватываются окружающим порошком²⁸, и скорость их выделения определяется состоянием кристаллической решетки твердого тела. В работе²⁷ была установлена корреляция между выделением газообразных продуктов деления и изменениями кристаллической структуры различных образцов гематита. Авторы²⁷ отдадут предпочтение такому методу введения радиоактивного газа, так как он исключает химическую обработку и может быть применен ко многим твердым веществам, включая и металлы. Следует обратить внима-

ние на тот факт, что исследуемые образцы могут иметь наведенную активность, что затрудняет последующую работу.

Анализируя все упомянутые разновидности эманационных методов, следует отметить, что во всех случаях радиоактивный газ оказывается в твердом теле в результате радиационных эффектов. В классическом варианте при введении радионуклида тория ^{228}Th в исследуемые твердые тела вследствие последовательного радиоактивного распада образующийся ThX , а затем и торон внедряются в решетку твердого тела за счет энергии отдачи.

Радиоактивная газовая метка (Rn , ^{85}Kr) вводится в решетку твердого тела при ионной бомбардировке в электрическом разряде и т. д. Таким образом, принцип введения радиоактивных газов является по существу радиационным. Однако до последнего времени не было работ, использующих разные варианты эманационного метода при изучении одних и тех же объектов исследования. В связи с этим безусловно заслуживающим интерес является сравнение результатов по термическому разложению гидроокисей²³ и оксалатов²⁹, полученных с помощью классического эманационного метода и метода поверхностной газовой метки; это сравнение показало, что для простых топохимических процессов превращения гидроокиси в окись экстремальные точки выделения эманации и радиоактивной газовой метки, как правило, совпадают. Между этими методами, видимо, и не должно быть резкой разницы, поскольку, как уже отмечалось выше, во всех случаях радиоактивный газ оказывается в решетке твердого тела в результате радиационных эффектов. Однако в первом случае образующийся радиоактивный газ находится, согласно проведенным расчетам по формуле Флюгге и Цименса³, 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 ^{85}Kr , наблюдаемые, например, при разложении оксалатов²⁹, можно считать обусловленными термической диффузией с одновременным наложением частично протекающей дегидратации. Возможно, этими особенностями методов объясняются и те различия, которые авторы²⁹ отмечают при изучении более сложных многостадийных процессов, например, процессов разложения оксалатов. Представляется интересным дальнейшее более глубокое и детальное сравнение разных вариантов эманационного метода при различной обработке исследуемых твердых тел, что может дать новые сведения о тонких изменениях их структуры и поверхности.

При использовании эманационного метода в большинстве случаев требуется непрерывная регистрация α -активности инертных газов (радон, торон, актинон) во времени.

Проточный метод измерения количества выделяющейся эманации был подробно описан в работах^{9, 30, 31}. Принципиальная схема измерения дана на рис. 1; инертный газ-носитель через систему очистки и осушителей подается с определенной скоростью в реактор, помещенный в печь, с известной навеской исследуемого образца, а затем через си-

стему ловушек и осушителей вместе с выделившейся частью эманации — в измерительную камеру регистрирующего прибора. В последующие годы методика измерений оставалась в основном прежней. Вводимые изменения касались усовершенствований конструкции измерительных камер и счетно-регистрирующей аппаратуры.

Во многих работах ^{30, 32–34} для измерения α -активности в качестве датчиков применяли ионизационные камеры объемом от 200 до 600 см³. Наиболее детально условия измерения торона и актинона с примени-

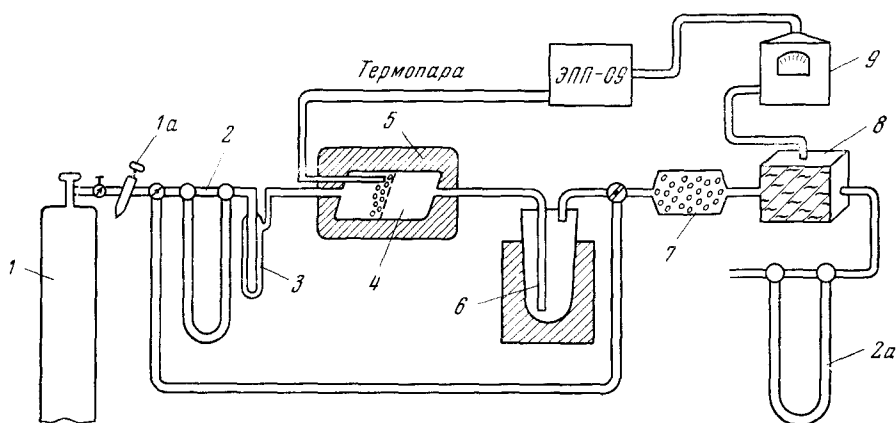


Рис. 1. Принципиальная схема измерения эманирования твердых тел в токе инертного газа-носителя: 1 — баллон с инертным газом-носителем; 1а — вентиль тонкой регулировки; 2, 2а — реометры, измеряющие скорость пропускания газа-носителя; 3, 6, 7 — система ловушек для очистки и осушения продуваемого газа; 4 — реактор с помещенным в него исследуемым веществом; 5 — электрическая печь; 8, 9 — измерительная камера и регистрирующий прибор для определения и автоматической записи количества выделяющегося инертного радиоактивного газа

ем ионизационной камеры рассматривают Вольтц и Адлофф ³⁵. Эти авторы приводят уравнения, связывающие скорость пропускания газа-носителя с расстоянием от камеры до источника эманации и с геометрией используемой аппаратуры, а также подробно обсуждают влияние примесей воды и органических веществ на условия ионизации в камере. Примесь органических веществ, как правило, влияет на скорость собирания образовавшихся ионов вследствие изменения их подвижности. Это было показано Рогинским, Жабровой и Шибановой ³⁶. На степени ионизации практически не оказывал влияния лишь водород, пары ацетона увеличивали, а изопропиловый спирт и пропилен уменьшали ее на 20–40%. Применение ионизационных камер обеспечивает высокую эффективность и большую чувствительность (10^{-11} – 10^{-13} кюри) используемых измерительных приборов. Осложняющим обстоятельством является наличие в этом случае довольно сложной электронной аппаратуры, необходимой при измерении малого ионизационного тока. Вследствие большой чувствительности электронно-регистрирующих устройств требуется тщательное устранение механических, электрических и магнитных помех. Поэтому за последние годы в большинстве работ ^{12, 13, 25} для измерения α -активности эманации стали применять сцинтилляционные счетчики с разными конструкциями измерительных камер. Подобная аппаратура более проста и устойчива в работе, практически нечувствительна к примесям в газе-носителе, однако требует несколько больших

активностей, так как эффективность применяемых установок, как правило, не превышает 20%. Одновременно появляются некоторые трудности при устранении «радиоактивной памяти» сцинтилляционных измерительных камер.

Для измерений β - и γ -активности криптона, ксенона и других радиоактивных инертных газов используются обычные спаренные торцовые счетчики^{26, 37}.

3. Эманирующая способность как функция удельной поверхности твердых веществ

Если Коловрат-Червинский¹ впервые детально рассмотрел вопрос только об условиях выделения эманации, то в работах Хана^{2, 9, 38} указано на некоторые возможные перспективы применения эманационного метода к изучению физико-химических изменений, происходящих в твердом теле.

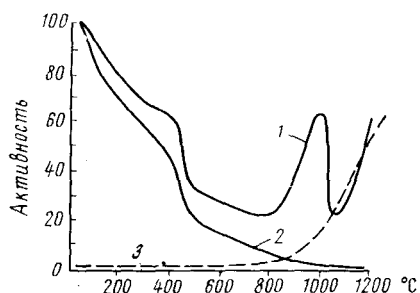


Рис. 2. Типичные кривые изменения эманирования при нагревании геля гидроокиси железа: 1 — активность в процессе нагревания; 2 — активность после нагревания; 3 — активность при повторном нагревании

Первые работы Хана были посвящены изучению методом эманирования поверхности и ее изменений в процессе старения и обезвоживания гелей гидроокисей металлов³⁹. Далее Хан⁴⁰ исследовал изменение поверхности $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, меченной RdTh , при нагревании. В работе⁴⁰ отмечается высокая эманирующая способность исходной гидроокиси вследствие наличия у $\text{Fe}(\text{OH})_3$ широко развитой внутренней поверхности (рис. 2). Первоначальное падение эманирования, измеренное как при температуре опыта, так и при комнатной температуре, автор объясняет процессом «старения», который перекрывает рост эманирующей способности, вызываемой

удалением паров воды, увлекающих торон. При осторожном нагревании или предварительном высушивании, по-видимому, можно получить обратное соотношение данных процессов. Выше 400° идет быстрая кристаллизация тонкодисперсного геля с выделением большого количества тепла, что, естественно, приводит к уменьшению поверхности и более быстрому падению эманирования. Последующее увеличение эманирующей способности при 800° автор⁴⁰ относит за счет выделения следов воды, включенной внутрь кристаллической решетки при осаждении геля из коллоидного раствора. При 1000° отмечается процесс вторичного упорядочивания решетки, сглаживания поверхности и укрупнения частиц образовавшейся окиси железа. Температуру начала этих процессов, четко определяемую с помощью эманационного метода, Хедвалл⁴¹ называет температурой перелома (Knieteratur). Выше 1080° сильное увеличение эманирования связано с увеличением подвижности атомов или ионов кристаллической решетки. Как отметил Тамман⁴², для многих порошкообразных кристаллических веществ температура начала заметного перемещения атомов или ионов в решетке и увеличения скорости диффузии атомов между кристаллическими телами в случае смеси порошков близки к 0,5—0,6 от абсолютной температуры плавления данного вещества, если выше данной температуры (называемой температурой Таммана) нет фазовых переходов. Таким образом, при изучении изме-

нения эманирования от температуры можно определить и температуру Таммана, выше которой становятся возможны реакции в твердом состоянии. В цитируемой работе⁴⁰ также изучено эманационным методом поведение Fe_2O_3 различной обработки, и для сравнения дано изменение эманирования оксалата и гидроокиси тория с ростом температуры. К недостаткам работы можно отнести прерывность измерения эманирования и отсутствие определения удельной поверхности исследуемых препаратов.

В других работах Хан² широко изучал эманирование различных стекол в зависимости от состояния их поверхности. Штрасман⁴⁴ отмечал увеличение коэффициента эманирования для солей бария одноосновных жирных кислот с ростом длины углеродной цепи, который для пальмитата бария достигает 100%. Эти вещества, так же как и гидроокиси некоторых металлов, имеющие широко развитую внутреннюю поверхность, а, следовательно, и высокий коэффициент эманирования, нашли применение в ядерной физике для выделения короткоживущих продуктов распада⁴⁵. Более детальное исследование зависимости эманирования неорганических солей и минералов от состояния и «сохранности» их поверхности провели Хлопин⁴⁶, а также Старик и Меликова⁴⁷. В этих исследованиях отмечена возможность по зависимости коэффициента эманирования от удельной поверхности для разных изотопов радона судить о форме нахождения в твердом теле материнских радиоактивных веществ, что само по себе очень важно для радиохимии. Попытку оценки поверхности кристаллов кубической формы при измерении пробега отдачи атомов эманации сделал Курбатов⁴⁸, а позже Флюгге и Цименс⁴⁹ на основе приведенных ранее уравнений (2—5).

Если ввести в исследуемый образец изотопы радия, дающие при радиоактивном распаде радон и торон, то по уравнению (3):

$$\left. \begin{aligned} EV_{\text{Rn}} &= \left(\frac{R_{\text{Rn}}}{4} + \sqrt{\frac{D}{\lambda_{\text{Rn}}}} \right) \rho \frac{S}{m} \\ EV_{\text{Tn}} &= \left(\frac{R_{\text{Tn}}}{4} + \sqrt{\frac{D}{\lambda_{\text{Tn}}}} \right) \rho \frac{S}{m} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

По экспериментально определенным значения EV и вычисленным из уравнения (5) пробегов отдачи R можно из системы уравнений (10) найти коэффициент диффузии D и удельную поверхность S . Так, Штрас-

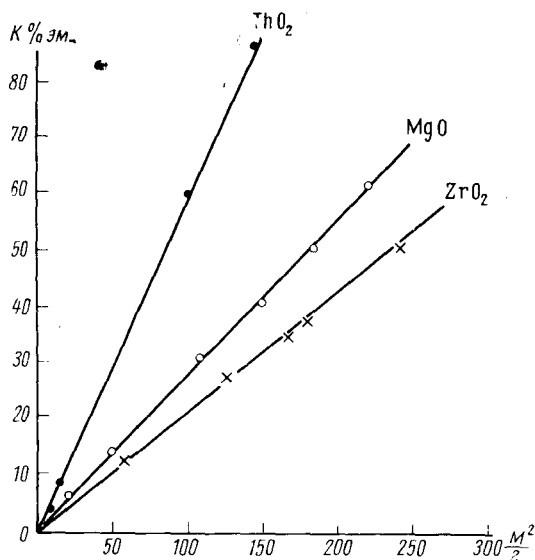


Рис. 3. Зависимость коэффициентов эманирования по торону от величины удельной поверхности для оксидов тория, магния и циркония

ман⁴⁴ по найденной эманлирующей способности, обусловленной отдачей E_0 , и величине пробега R определил удельные поверхности для различных образцов солей бария, а Гектер — для порошкообразных образцов стекол¹⁸. Однако применение эманационного метода для определения абсолютной величины поверхности и коэффициента диффузии атомов инертного газа в твердом теле ограничено неточностью используемых уравнений, что уже отмечалось выше.

В работах Жабровой, Шибановой (Синицыной), Рогинского и Гордеевой сопоставлены изменения удельной поверхности и коэффициента эманирования в зависимости от температурных условий и степени гидратаций гидроксидов магния, тория и циркония^{11, 50}. Как можно видеть из рис. 3, симбатное изменение этих двух характеристик твердого тела приводит к линейной зависимости между ними, что может иметь место и для ряда других оксидов металлов.

4. Применение инертных радиоактивных газов для изучения фазовых переходов, изменений кристаллической структуры, подвижности и размеров частиц

Как следует из уже цитированных работ, эманационный метод дает возможность следить за изменением кристаллической структуры и фазовыми переходами солей и оксидов при нагревании их до высокой температуры. Штрассман⁴⁴ наблюдал резкое увеличение эманирования BaSO_4 между 700 и 800°, когда за короткое время происходит почти количественное выделение эманации. Эта температурная область соответствует таммановской температуре разрыхления и началу спекания соответствующей соли. Более детальное исследование BaSO_4 и BaCO_3 провели Заборенко и Бабешкин³², применявшие метод непрерывной регистрации α -активности. В их работе подтверждено наличие разрыхления решетки BaSO_4 в интервале 650—800°, но одновременно отмечено увеличение эманирования при полиморфном превращении соли выше 1100°. Аналогично эманационным методом определена и температура двух фазовых переходов для BaCO_3 . Еще ранее энантиотропные переходы карбоната бария отмечались в статье Цименса^{51, 52}, изучавшего посредством эманирования термическое поведение щелочноземельных металлов. На кривых нагревания в токе CO_2 карбоната кальция, меченного ThX , отмечаются изменения EV , соответствующие фазовому переходу арагонита в кальцит, последующей диссоциации карбоната и разрыхлению образовавшейся окиси кальция.

В работах Заборенко с сотрудниками¹², как можно видеть из рис. 4, на примере KCl—CaCl_2 и $\text{CaO—Fe}_2\text{O}_3$ показана принципиальная возможность изучения эманационным методом диаграмм состояния. Температуры плавления эвтектик на эманограммах определяли по температурам максимальной скорости падения эманлирующей способности. Отмечено хорошее совпадение температурных областей фазовых переходов с данными, имеющимися в литературе.

При исследовании фазовых превращений кварца Сирман и Рупп⁵³ использовали поглощение радиоактивного криптона при нагревании исходного образца в токе ^{85}Kr . Отмечено значительное увеличение поглощения газа в точке необратимого перехода β -кварца в β -кристобаллит ($930 \pm 15^\circ$) и отсутствие такового при обратимых переходах α -кварца в β -кристобаллит (270°) и α -кварца в β -кварц (575°). Причину такого различия авторы видят в различном типе фазовых превращений, приводящих в первом случае к построению новой кристаллической решетки и вызывающих лишь ее перестройку во втором.

Как уже отмечалось выше, эманационный метод дает возможность определять температуру разрыхления кристаллической решетки твердых тел. Этому вопросу, а также установлению влияния предварительного старения окислов алюминия, железа, титана и олова на температуру Таммана и ход эманационных кривых посвящена работа Шредера и Фрике⁵⁴. В статье⁵⁴ отмечено, что при температуре увеличения подвижности кристаллической решетки всегда наблюдается резкий рост эманационной способности образца. При этом для ранее прокаленных при высоких температурах окислов начало подъема на кривых нагревания выражено нечетко, и как правило, соответствует более высокой температуре, чем половина абсолютной температуры плавления данного окисла. Для окислов, предварительно не подвергавшихся воздействию высоких температур, таммановская температура разрыхления четко определяется по перегибу или минимуму на эманационной кривой, выше которого идет длительное увеличение выделения эманации с ростом температуры (рис. 5). Некоторое исключение составляет окись алюминия, для которой разрыхление решетки не дает достаточно большого эффекта в изменении эманирования, что авторы объясняют малой упорядоченностью ее первичной и вторичной структуры. Отметим, что при изучении эманационным методом процессов, происходящих при высоких температурах (1100—1200°), следует учитывать, согласно данным Андерсона⁵⁵, возможность диффузии ThX на поверхность твердого тела, что может привести к увеличению эманирования, не связанного с изменением самого образца.

Очень интересным, по нашему мнению, является цикл работ Грегори и Мурбаса^{56, 57} по изучению процесса диффузии торона в стеарате бария, а также при дегидратации и фазовых переходах окиси алюминия. В отличие от многих других работ, в этом исследовании проводится теоретическая обработка полученных результатов и отмечается хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных величин. На

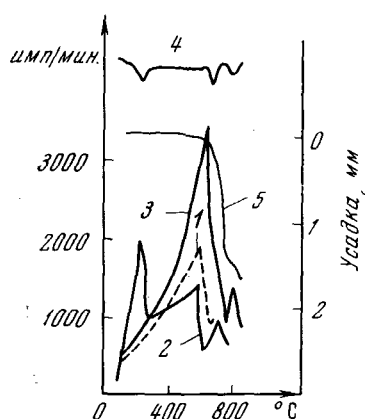


Рис. 4. Кривые нагревания смесей хлорида калия с хлоридом кальция, активированным радиоторием. Политермы эманирования: 1 — KCl + 25 мол. % CaCl_2 ; 2 — KCl + 40 мол. % CaCl_2 ; 3 — KCl + 60 мол. % CaCl_2 ; 4 — кривая ДТА смеси KCl + 60 мол. % CaCl_2 ; 5 — кривая усадки KCl + 60 мол. % CaCl_2

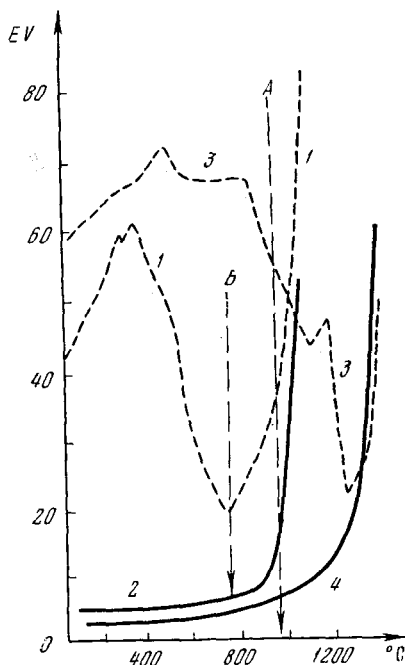


Рис. 5. Эманационная способность $\gamma\text{-FeOOH}$ (1), $\gamma\text{-AlOOH}$ (3) и предварительно прокаленных при 1000° $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4). А — 939°, равная 0,5 т. пл. Al_2O_3 , Б — 685°, равная 0,52 т. пл. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

основании теории эманирования, предложенной Флюгге и Цименсом^{14, 15}, авторы рассчитывают коэффициент диффузии, энергию активации и средний размер частиц для окиси алюминия, прокаленной при разных температурах. Изучая зависимость эманлирующей способности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от парциального давления кислорода, авторы^{56, 57} приходят к выводу о связи нестехиометричности (дефектности) решетки окиси алюминия со скоростью диффузии торона. Зависимость эманлирующей способности от изменения дефектности и количества нестехиометрического кислорода в закиси никеля и окиси цинка с добавками окисей лития и галлия изучали Шибанова и Жаброва⁵⁸. Так, например, как следует из

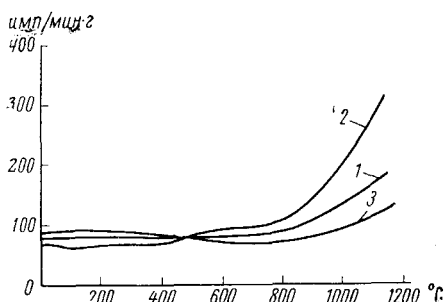


Рис. 6. Изменение эманлирующей способности с температурой для исходной окиси цинка (1) и для окиси цинка, модифицированной окисью лития (2) и окисью галлия (3)

рис. 6, значительное увеличение эманирования, обусловленное, очевидно, разрыхлением кристаллической решетки, начинается для исходного образца ZnO (кривая 1) близко к температуре Таммана ($850\text{--}900^\circ$). При введении окиси лития рост количества выделяющейся из окиси цинка эманации с температурой носит более резко выраженный характер, причем температура начала появления подвижности ионов кристаллической решетки (температура Таммана) снижается (кривая 2). Добавка окиси металла высшей валентности, в частности окиси галлия, значительно замедляет повышение эманлирующей способности окиси

цинка с ростом температуры (кривая 3). Полученные эффекты имеют обратимый характер, так как повторное прокалывание образцов окиси цинка с введенными добавками при некотором снижении абсолютной величины эманирования дает аналогичные результаты.

Таким образом, данные, полученные эманационным методом, согласуются с представлениями о дефектности ZnO , связанной с наличием междоузельных ионов Zn^{2+} , образующихся при введении добавки Li_2O в окись цинка⁵⁹. При введении добавки Ga_2O_3 должна уменьшаться дефектность кристаллической решетки ZnO , что приводит к снижению эманлирующей способности. В этом же исследовании найдено, что увеличение содержания лития сверх $1\text{ ат.}\%$ не приводит к дальнейшему росту эманирования. По всей вероятности, это связано с ограниченной растворимостью вводимой добавки в исследуемой окиси цинка.

В работе Яжима и других⁶⁰ по изучению диффузии ^{133}Xe в образцах графита, естественного и искусственного, смешанных с окисью урана и облученных нейтронами, также отмечается связь скорости выделения радиоактивного инертного газа с плотностью дислокаций в изучаемых образцах. Применение радиохимических эманационных методов для сравнительного исследования дефектов, возникающих при облучении твердых тел различными видами ионизирующих излучений, заслуживает, по-видимому, внимания. Однако некоторые работы Еха, Жабровой и Шибановой^{29, 61}, Мундта и Рихтера⁶², посвященные этому вопросу, носят чисто качественный характер.

Одной из более узких областей применения обсуждаемого метода является изучение посредством эманирования физико-химических свойств металлов и их сплавов⁶³. В частности, Вернер⁶⁴ по выделению эманации следил за изменением степени внутреннего напряжения деформацией сплавов цинка с барием.

5. Изучение термического разложения и взаимодействия твердых тел эманационными методами

Возможность наблюдать с помощью эманационного метода фазовые переходы, начало разрыхления и увеличение подвижности атомов кристаллической решетки твердых тел привела, как и следовало ожидать, к широкому применению этого метода для изучения реакций в твердом состоянии, интерес к которым особенно возрос за последние десятилетия. Этому вопросу посвящено несколько работ Шредера с сотрудниками⁶⁵⁻⁶⁹, изучавших как изменения поверхности и состояния кристаллической решетки отдельных компонентов реакции, так и образование химических соединений, в основном типа шпинелей. Они исследовали реакцию получения железо-цинковой и железо-кадмиевой шпинелей⁶⁶. Индицирующим элементом служил радиоторий, который вводили в образцы при осаждении высокодисперсных гелей основного карбоната и гидроокиси цинка и гидроокиси железа. Было показано, что основной карбонат цинка намного прочнее удерживает радиоторий, чем гидроокись цинка. Из температурных кривых эманирования найдены температура разложения основного карбоната цинка ($\sim 120^\circ$) и температура начала заметного перемещения ионов или атомов кристаллической решетки, равная для окиси цинка $\sim 800^\circ$. При изучении выделения эманации во время нагревания смеси окисей цинка и железа установлена температурная область образования шпинели между $700-800^\circ$, хорошо воспроизводящаяся при индицировании как одного, так и другого компонента реакции. Аналогично, по увеличению выделения эманации, определены температуры диссоциации, разрыхления кристаллической решетки компонентов и образования шпинели для смеси окислов железа и кадмия.

Позднее Шредер исследовал эманационным методом термическое разложение гидроокисей алюминия и бериллия^{67, 68}. Снова подтверждена возможность с помощью температурных кривых эманирования, полученных непосредственно при нагревании (LT -кривая) и при измерении эманлирующей способности быстро охлажденных образцов (RT -кривая) определять как химические и аллотропные переходы, так и изменения активных состояний, особенно величины удельной поверхности. Противоположное направление LT - и RT -кривых в начале нагревания (до $150-160^\circ$) автор объясняет сочетанием двух процессов: отдачей адсорбированной воды, вызывающей увеличение эманирования, и рекристаллизацией гидроокиси, приводящей к уменьшению выделения эманации. В статье⁶⁸ отмечен также интересный факт наличия неустойчивого состояния окиси бериллия выше 600° , которое обнаружено и для окиси цинка⁶⁵ при температуре, равной $\sim 0,25$ от абсолютной температуры плавления. Эта температура, как считает Хюттиг⁷⁰, соответствует начинающемуся перемещению ионов или атомов на поверхности твердого тела. В случае прокаливании $\gamma\text{-AlOOH}$ наблюдаемое увеличение эманирования при 1150° объясняется наличием эффекта Хедвалла⁷¹, который предусматривает повышение подвижности ионов и относительный максимум как физической, так и химической активности при переходном состоянии, в частности при переходе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В статье Шредера и Фрике⁶⁹ приведены данные по термическому поведению стехиометрической смеси $\gamma\text{-AlOOH}$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$ как в случае соосаждения с азотнокислым радиоторием гидроокиси алюминия, так и гидроокиси бериллия. При механическом смешивании гидроокисей кривые эманирования смеси при нагревании мало отличались от кривых, полученных для исходных веществ. В случае же совместного осаждения гидроокисей алюминия и бериллия поведение смеси при нагревании из-

менялось. Если при нагреве отдельно $\gamma\text{-AlOOH}$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$ при температуре соответственно 900 и 800° наблюдалось снижение эманирования, вызванное процессом рекристаллизации, то для осажденных совместно препаратов установлен резкий рост выделения эманации выше 850°, соответствующий образованию алюмината бериллия. Падение EV , обусловленное рекристаллизацией, начинается лишь при 1150°. Во всех приведенных работах Шредера с сотрудниками данные подтверждены рентгенографическими и аналитическими характеристиками, но, к сожалению, не использован метод непрерывной автоматической регистрации α -активности выделяющейся эманации, в результате чего могли быть

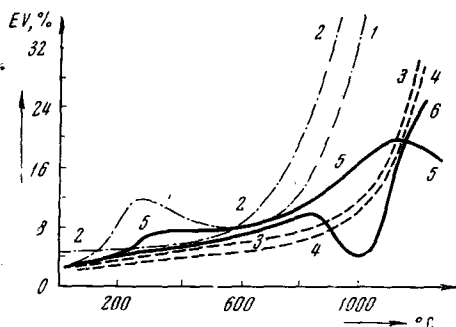


Рис. 7. Изменение эманлирующей способности молотой (1) и немолотой (2) окиси цинка, активированной радиоторием; молотой (3) и немолотой (4) окиси алюминия, активированной радиоторием, и смесей активированной окиси цинка с неактивной окисью алюминия (5) и активированной окиси алюминия с неактивной окисью цинка (6)

пропущены быстротекающие процессы. Аналогично, методом, примененным в цитированных выше работах, было проведено и исследование процессов конверсии гидроокиси меди $^{72}\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{CuO}$, в котором отмечается возможность однозначной интерпретации как процессов восстановления, так и окисления посредством измерения количества выделяющейся эманации.

На более высоком методическом уровне проводили изучение с помощью эманирования образования алюмината цинка 73 и алюмината магния 74 . В статье 73 предполагается возможность получения химического соединения при реакции в порошкообразном состоянии даже в отсутствие близости параметров кристаллической решетки компонентов, если проводить достаточно медленное нагревание смеси. В этом случае наблюдается несколько переход-

ных состояний, когда более подвижный компонент обволакивает зерна пассивного участника реакции с последующей диффузией вглубь посторонней решетки и образованием химического соединения 75 . Теоретически развиваемые представления были проверены на примере реакции образования алюмината цинка, причем, как можно видеть из рис. 7, сняты изменения эманирования с температурой как для отдельных окисей, так и для смеси окиси цинка с окисью алюминия. Отмечено, что для окиси цинка увеличение dEV/dt , где EV — эманлирующая способность, а t — температура, значительно сильнее, чем для Al_2O_3 за счет большей подвижности ионов кристаллической решетки окиси цинка. Из сравнения кривых эманирования при нагревании смеси неактивной ZnO с меченной радиоторием окисью алюминия (рис. 7, кривая 6) и неактивной окиси алюминия с окисью цинка, содержащей радиоторий (кривая 5), авторы 73 делают вывод об образовании шпинели при температуре выше 850°. Недостатком цитируемой работы 73 является отсутствие данных по величинам удельной поверхности исследуемых окисей и их смесей, хотя, как показал Шваб 76 , изменение поверхности при реакциях порошкообразных компонентов в твердом состоянии может дать дополнительные сведения о наличии тех или иных промежуточных стадий.

Кривые изменения эманирования при нагреве смеси карбонатов бария и кальция, меченных ThX , а также при прокаливании меченого

радиоторием Fe_3O_4 в атмосфере кислорода приведены в работе Ци-менса³⁰, где описана и одна из первых установок для автоматической регистрации быстрых изменений количества выделяющейся эманации. Более подробно изменение структуры окислов железа изучено эманационным методом в последующих работах этого же автора¹⁴. Влияние добавок SiO_2 на термическое разложение гидроокиси железа изучал с помощью эманационного метода Гетте⁷⁷. К сожалению, этот автор не приводит достаточно однозначного толкования полученных результатов.

Процессы дегидратации гидроокисей железа и хрома при разных температурах изучал эманационным методом Кук⁷⁸. Наиболее интересным кажется предлагаемое разделение эманлирующей способности на ее составные части путем определения зависимости ее от температуры для предварительно прокаленных и выдержанных при данной температуре до постоянного значения эманирования образцов. Отсюда вытекает возможность косвенного определения влияния температуры и предварительной обработки исследуемого образца на составляющую эманирования, обусловленную отдачей. Автор⁷⁸ справедливо отмечает невозможность достоверной трактовки получаемых результатов без детального изучения изменений отдельных составляющих эманлирующей способности при разных температурах и учета возможных ошибок при определении кажущейся эманлирующей способности, на что указывал и Цименс¹⁴.

Одновременно эманационным, термографическим методами и методом поверхностной газовой метки было изучено в широком диапазоне температур разложение гидроокисей цинка, никеля, магния, алюминия, циркония и тория^{11, 23}. Для всех изученных систем было получено практическое совпадение максимума эманлирующей способности с температурой начала эндотермического эффекта процесса дегидратации, определяемого термографическим методом. Для системы гидроокись — окись циркония, как можно видеть из рис. 8, так же как при прокаливании гидроокиси тория, наблюдается появление второго максимума по эманлирующей способности при 400° . При этой же температуре отмечается значительный экзотермический эффект и на термограмме гидроокиси циркония. Этот максимум обусловлен процессом кристаллизации ранее образовавшейся аморфной двуокиси циркония, что было подтверждено проведенным рентгенографическим исследованием. Своеобразным аналогом термографического анализа эманационный метод выступает и в работе Фую, Буссиера и Имелик⁷⁹ по исследованию фазовых переходов двуокиси марганца. Однозначность результатов, полученных при изучении процессов дегидратации широкого круга гидроокисей металлов несколькими методами, позволила авторам сделать вывод о применимости эманационного метода и для исследования систем, окиси которых не образуют истинных твердых растворов замещения с вводимым радиоизотопом. Равномерное распределение индицирующей добавки обуславливалось, очевидно, внедрением атомов отдачи, образующихся при распаде вводимого материнского радиоэлемента, и высокой дисперсностью изучаемых препаратов ($5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ см).

Комплексное исследование термического разложения нитрата тория, оксалата тория и хлорида бария эманационным, термогравиметрическим и дилатометрическими методами провели также Буссиер¹³ и Заборенко¹². Авторы большое внимание уделили методической стороне вопроса и созданию установок, обеспечивающих одновременное измерение всех изучаемых характеристик (эманирование, изменение веса

образца и температуры), что исключает возможность ошибок, связанных с разными условиями проведения эксперимента.

При изучении процессов, протекающих в твердых телах, весьма существенно знание кинетических закономерностей этих процессов. В этом случае эманационный метод является одним из немногих методов, который дает возможность следить за изменениями структуры и поверхности непосредственно в ходе толохимического процесса и при заданной температуре. Первая попытка исследовать с помощью эманационного метода кинетику образования силиката кальция из SiO_2 и CaO была сделана еще в 1937 г.

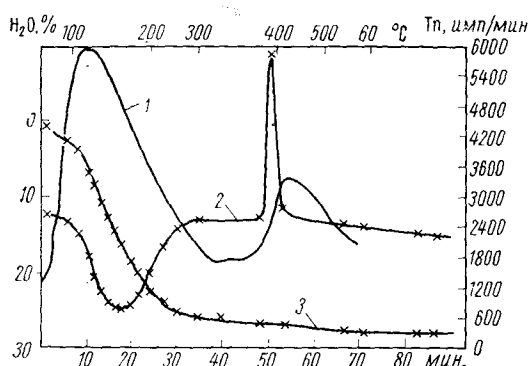


Рис. 8. Эманограмма (1) и термограмма (2) гидроокиси циркония. Кривая 3 характеризует изменение веса образца.

В работе Ягича⁸⁰ приведены кривые зависимости выделения эманации от времени при данной температуре и предложено кинетическое уравнение, связывающее изменение эманирования со временем. Недостатком работы является отсутствие непрерывного измерения эманации непосредственно в ходе реакции и одностороннее изучение процесса при индировании только окиси кремния, являющейся лишь одним компонентом реакции. Своеобразные «кинетические» кривые, т. е. кривые изменения эманационной способности во време-

ни при дегидратации гидроокисей магния, цинка, тория, циркония и алюминия в интервале температур 100—1000° изучали Рогинский, Жаброва и Шибанова (Синицына)^{11, 81}. Образцы прокаливали при данной температуре в течение времени, обеспечивающего практически полное превращение гидроокиси в окись. Параллельно через определенные интервалы времени определяли процент разложения исходной гидроокиси посредством взвешивания. Было установлено, что кинетические кривые проходят через максимум, отвечающий почти во всех случаях достаточно большому проценту разложения ($\sim 75\text{--}80\%$). С повышением температуры разложения максимум сдвигался к оси ординат и одновременно отмечался более резкий спад активности с увеличением времени нагрева. Такой характерный вид кинетических кривых изменения эманационной способности со временем при температуре опыта можно объяснить сочетанием дегидратации, приводящей к увеличению удельной поверхности и соответственно эманирования образца, с термическим спеканием, вызывающим их уменьшение.

6. Выделение инертных радиоактивных газов при протекании хемосорбционных и каталитических процессов на поверхности твердых тел

При протекании хемосорбционных и каталитических процессов происходят изменения поверхности катализаторов, образование поверхностных соединений, блокировка поверхности образующимися продуктами реакции и т. д. В этом отношении представляет интерес применение эманационного метода, весьма чувствительного ко всякого рода поверхностным и структурным изменениям твердых тел, к изучению состояния поверхности катализатора при хемосорбции и катализе.

К сожалению, этому вопросу посвящено пока очень незначительное число работ, носящих чисто качественный характер.

Так, в работах Фрике с сотрудниками^{82, 83} наряду с изучением зависимости эманулирующей способности окисей магния, алюминия, цинка и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от условий (температура, время нагрева, газовая среда) их получения, плотности и размера частиц, отмечается увеличение эмануирования активной окиси магния и алюминия при адсорбции паров воды и углекислого газа, что авторы связывают с разрыхлением вторичной структуры окиси. Однако каких-нибудь сопоставлений изменений эману-

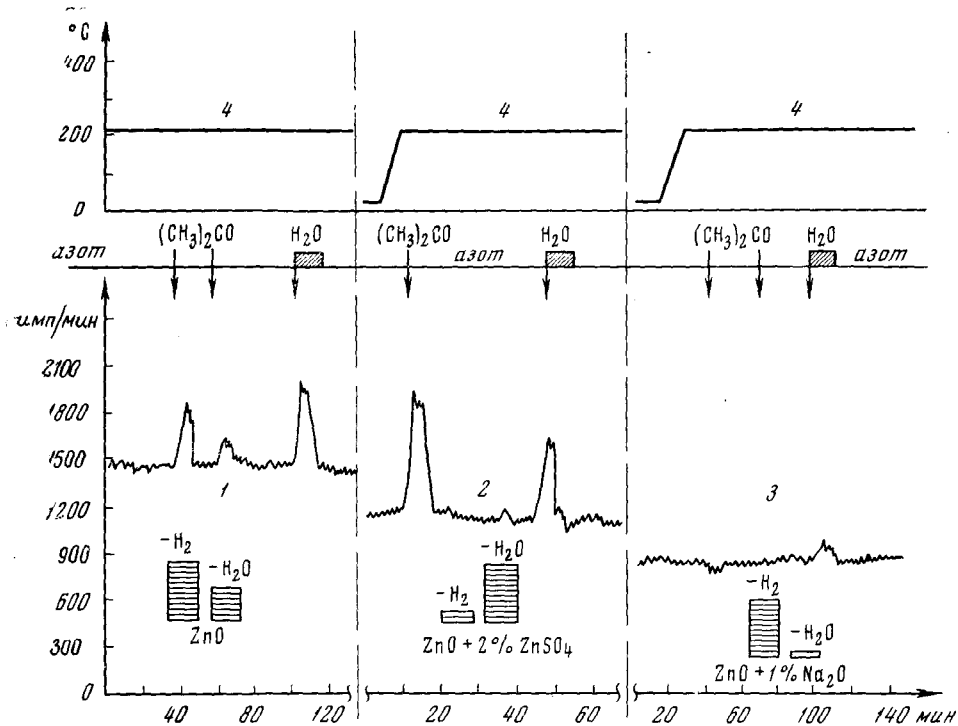


Рис. 9. Эманулирующая способность окиси цинка (1), окиси цинка с добавками ZnSO_4 (2) и ионов натрия (3) при хемосорбции ацетона и воды 4 — температура опыта. Внизу схематически изображено соотношение дегидратации и дегидрирования для разных образцов окиси цинка

рующей способности с сорбционными свойствами окиси магния авторы не приводят.

Используя описанный ранее метод поверхностной газовой метки, Ех⁸⁴ установил, что около половины внедренного радона выделяется с поверхности платинового катализатора при пропускании над ним паров водородно-кислородной смеси. Найдено также, что в основном выделение газовой метки идет при реакции водорода с хемосорбированным кислородом. Аналогичное явление наблюдается и при адсорбции на платине водяных паров при комнатной температуре⁸⁴. В статье высказывается предположение о возможности использования данного метода для обнаружения локализации и распределения активных мест на поверхности катализатора.

Жаброва, Рогинский и Шибанова³⁶ исследовали эманулирующую способность различных окисных катализаторов (ThO_2 , ZrO_2 , MgO , ZnO с добавками Na_2O и ZnSO_4), меченных радиоторием, при хемосорбции

газов и паров, образующихся при разложении изопропилового спирта. Полученные результаты показывают, что физическая сорбция различного рода газов и паров практически не влияет на эманлирующую способность окисей тория и циркония. Хемосорбция ацетона, воды, изопропилового спирта и окиси углерода на окисях тория, циркония, никеля и магния приводит к значительным изменениям эманирования этих окисей. Восстановление исходной величины эманлирующей способности происходит, как правило, лишь при регенерации катализатора в токе воздуха при 400—500°. Высказано предположение, что изменение эманлирующей способности окисных катализаторов в ходе хемосорбционных и каталитических процессов может служить своеобразным критерием, указывающим на образование поверхностных химических соединений и, как можно видеть из данных по изменению эманирования модифицированных образцов окиси цинка при хемосорбции ацетона (рис. 9), в какой-то мере характеризующим прочность связи хемосорбированных веществ с поверхностью. Естественно, что результаты, полученные эманационным методом, необходимо в дальнейшем сочетать с кинетическими данными по хемосорбции и характеристикам каталитической активности исследуемых катализаторов.

* * *

Приведенные выше результаты работ многих авторов показывают перспективность применения эманационных методов при исследовании твердофазных топохимических реакций, изменений удельной поверхности, разрыхления и термического спекания, кристаллизационных и фазовых переходов в твердых телах.

Представляется довольно затруднительным получение радиоактивных препаратов с высокой удельной активностью и минимальным содержанием посторонних примесей, а также разработка методов введения исходных радиоактивных препаратов, например, при исследовании практически нерастворимых полимеров. Необходимо учитывать и отмеченные выше особенности каждого данного варианта эманационного метода.

Высокая чувствительность метода эманирования позволяет фиксировать детальные различия в кристаллической структуре твердых тел, для которых рентгенографический метод не всегда дает достаточную информацию. Одновременно эманационный метод выступает и как чувствительный аналог метода дифференциального термического анализа, позволяющий обнаруживать фазовые и кристаллизационные переходы с исчезающе малым тепловым эффектом, который практически не фиксируется методом ДТА.

Метод ионной бомбардировки в последнее время стали применять и для изучения механизма диффузии инертных газов в окислах и металлах⁸⁵⁻⁸⁷. Это новое направление, позволяющее определять энергию активации диффузии^{86, 88} и изучать низкотемпературную диффузию инертных радиоактивных газов, зависящую от предварительной обработки поверхности⁸⁷, безусловно заслуживает дальнейшего развития.

Представляется интересным также использовать как метод эманирования, так и метод введения инертных радиоактивных газов путем ионной бомбардировки для решения ряда вопросов, связанных с состоянием активной поверхности катализаторов на различных этапах их приготовления и использования. Следует заметить, что эманационные методы в большинстве случаев требуют сочетания их с другими методами исследования: сорбционным, кинетическим, рентгенострук-

турным, термографическим и т. д., тогда с помощью методов эманирования можно получить некоторые новые данные при изучении поверхности, структуры и химических реакций, протекающих в твердой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Коловрат-Червинский, Труды радиевой экспедиции Российской академии наук, 1918, № 9—10.
2. О. Хан, Прикладная радиохимия, Госхимиздат, Л.— М., 1947, 193.
3. S. Flügg e, K. Zimens, Ztschr. phys. Chem., **B-42**, 179 (1939).
4. K. Zimens, Там же, **A-191**, 1 (1942).
5. И. Е. Старик, Основы радиохимии, Изд. АН СССР, М.— Л., 1960, 177—203.
6. C. Iech, Nature, **178**, 1343 (1956).
7. S. Yajima, S. Ichiba, I. Kamemoto, K. Schiba, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 426 (1960).
8. R. Lindner, H. Matzke, Naturforsch., **14a**, 582 (1959).
9. O. Hahn, J. Chem. Soc., **2**, S259 (1949).
10. А. Валь, Н. Боннер, Использование радиоактивности при химических исследованиях, ИЛ, М., 1954, 242.
11. Г. М. Жаброва, М. Д. Шибанова, Кинетика и катализ, **2**, 668 (1961); Isotopenpraxis, **3**, Heft 5, 187 (1967); Reactivity of Solids, Amsterdam — London — New York, 1965, стр. 52.
12. К. Б. Заборенко, Л. Л. Мелихов, В. А. Портяной, Радиохимия, **7**, 319, 325 (1965).
13. P. Bussiere, B. Claudel, J. chim. Phys., **58**, 669 (1961).
14. K. Zimens, Ztschr. phys. Chem., **A-192**, 1 (1943).
15. K. Zimens, Там же, **A-191**, 95 (1942).
16. H. Götte, Там же, **B-40**, 207 (1938).
17. M. Livingston, H. Bethe, Revs Mod. Phys., **9**, 245 (1937).
18. M. Heckter, Glastechn. Ber., **12**, 156 (1934).
19. D. L. Baulch, I. E. Duncanson, Austral. J. Chem., **10**, 112 (1957).
20. N. Bohr, K. Danske, Vidensk. selsk., **18** (8), 144 (1948).
21. J. Gregory, I. Hill, S. Moorbatch, Trans. Faraday Soc., **48**, 643 (1952).
22. Г. М. Жаброва, М. Д. Шибанова, С. З. Рогинский, ДАН, **117**, 225 (1957).
23. Ч. Ех, Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский, М. Д. Шибанова, Радиохимия, **5**, 355 (1962).
24. К. Б. Заборенко, Р. Тэтнер, Л. Л. Мелихов, Там же, **5**, 361 (1963).
25. C. Iech, Radio isotopes in Scientific Research Proc. I UNESCO Conf.; **11**, 491, Pergamon Press, 1958.
26. C. Iech, Intern. J. Appl. Radiation and Isotopic, **8**, 179 (1960).
27. S. Yajima, S. Ichiba, I. Kamemoto, K. Schiba, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 133 (1961).
28. K. Wolfgang, Z. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 180 (1956).
29. Ч. Ех, Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский, М. Д. Шибанова, ДАН, **164**, 1343 (1965).
30. K. Zimens, Ztschr. phys. Chem., **A-186**, 94 (1940).
31. Сб. практ. работ по радиохимии под ред. И. Е. Старика, А. Н. Мурина, А. Н. Ратнера, Л., 1956, стр. 11, 90.
32. К. Б. Заборенко, А. М. Бабешкин, В. А. Беевская, Радиохимия, **1**, 336 (1959).
33. А. М. Бабешкин, В. И. Баранов, К. Б. Заборенко, Зав. лаб., **8**, 996 (1958).
34. А. Ф. Виноградов, С. П. Рыбак, М. Д. Шибанова, Измерит. техника, **5**, 53 (1964).
35. R. Voltz, I.-P. Adloff, Z. de Chimie phis., **57**, 90 (1960).
36. Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский, М. Д. Шибанова, Кинетика и катализ, **6**, 1018 (1965).
37. R. Sanderson, J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 288 (1958).
38. O. Hahn, Proc. Intern. Symp. React. Solids, **1**, 21 (1954), Göttingen, 1952.
39. O. Hahn, Ztschr. Elektrochem., **38**, 511 (1932).
40. O. Hahn, V. Senftner, Ztschr. phys. Chem., **A-170**, 191 (1934).
41. I. Hedvall, Там же, **123**, 33 (1926).
42. G. Tamman, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., **149**, 21 (1925).
43. F. Strassman, Naturwiss., **19**, 502 (1931).
44. F. Strassman, Ztschr. phys. Chem., **B-26**, 353 (1934).
45. F. Strassman, O. Hahn, Naturwiss., **28**, 54 (1940).
46. В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 461.
47. И. Е. Старик, О. С. Меликова, Радиохимия, **1**, 196 (1959).

48. P. Курбагов, J. Phys. Chem., **45**, 851 (1941).
49. K. Zimens, Arkiv kemi, mineral. Geolog., **A-21**, 17 (1946).
50. М. Д. Синицына, Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский, В. А. Гордеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 177.
51. K. Zimens, Naturwiss., **25**, 429 (1937).
52. K. Zimens, Ztschr. phys. Chem., **B-37**, 231 (1937).
53. R. Sirmann, W. Rupp, Naturforsch., **16-A**, 861 (1961).
54. W. Schroder, R. Fricke, Ztschr. Elektroch., **52**, 166 (1948).
55. H. Anderson, Proc. Roy. Soc., **A-272**, 15 (1963).
56. J. N. Gregory, I. F. Hill, S. Moorbath, Trans. Faraday Soc., **47**, 844 (1951).
57. J. N. Gregory, I. F. Hill, S. Moorbath, Там же, **48**, 643 (1952).
58. М. Д. Шибанова, Г. М. Жаброва, ДАН, **155**, 912 (1964).
59. E. Molinari, G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5233, 1452 (1953).
60. S. Yajima, S. Ichiba, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1263 (1962).
61. C. Iech, Phys. Stat. Sol., **2**, 1289 (1962).
62. H. P. Mundt, A. K. Richter, Naturforsch., **20a**, 267 (1965).
63. W. Seith, G. Küpferle, Metallkunde., **29**, 218 (1937).
64. V. Werner, Ztschr. Elektroch., **39**, 611 (1933).
65. W. Schröder, Там же, **46**, 680 (1940).
66. W. Schröder, H. Schmals, Там же, **48**, 241 (1942).
67. W. Schröder, Там же, **52**, 133 (1948).
68. W. Schröder, Там же, **52**, 140 (1948).
69. W. Schröder, R. Fricke, Там же, **52**, 160 (1948).
70. G. Hüttig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., **237**, 209 (1938).
71. I. Hedvall, Einführung in Festkörperchemi. Vieweg, Braunschweig, 1952.
72. R. Fricke, Ztschr. Elektrochem., **53**, 76 (1949).
73. G. Hüttig, H. Worl, H. Weitzer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., **283**, 297 (1956).
74. G. Hüttig, Monatsh. Chem., **88**, 639 (1957).
75. G. Hüttig, Handbuch der Katalyse, 1943, VI, стр. 472, 542, 339.
76. I. M. Schwab, W. Köhler, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., **301**, (1959).
77. H. Götte, Ztschr. phys. Chem., **45**, 216 (1940).
78. G. Cook, Там же, **B-42**, 221 (1939).
79. P. Fouillox, P. Bussiere, B. Imelik, С. г., **256**, 3682 (1963).
80. R. Iagitsch, Ztschr. phys. Chem., **B-36**, 339 (1937).
81. Г. М. Жаброва, М. Д. Синицына, С. З. Рогинский, ДАН, **124**, 354 (1959).
82. R. Fricke, H. Bückmann, Ber., **72**, 1199 (1939).
83. R. Fricke, Ch. Feichtner, Ber., **71**, 131 (1938).
84. C. Iech, Actes II Congres Intern. Catalyse, Paris, 1960; Editions Technip, 1961.
85. R. Kelly, F. Brown, Acta metalurgica, **13**, 169 (1965).
86. R. Kelly, H. Matzke, J. Nucl. Mat., **20**, 171 (1966).
87. C. Iech, R. Kelly, Там же, **20**, 269 (1966).
88. P. A. Redhead, Vacuum, **12**, 203 (1962).

Институт химической физики
АН СССР, Москва