

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ИЗОМОРФНО-СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

Н.Г. Валько¹⁾, В.М. Анищик²⁾, В.В. Война¹⁾

¹⁾ Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, 230023, Беларусь, тел.: +375(15)2721508, e-mail: N.Valko@grsu.by

²⁾ Белорусский государственный университет, г. Минск, пр. Независимости, 4, 220050, Беларусь, тел.: +375(17)2095512; e-mail: Anishchik@bsu.by

Рассмотрены особенности зародышеобразования изоморфно-смешанных кристаллов из растворов KCl-KBr-H₂O и KCl-NaCl-H₂O в поле рентгеновского излучения с различной длиной волны ($\lambda=0,154$ нм, $\lambda=0,194$ нм, $\lambda=0,070$ нм). Обнаружено, что действие рентгеновского излучения приводит к увеличению периодов индукции растворов, что обусловлено разрушением сольватированных кластеров, имеющих максимумы поглощения в оптическом спектре поглощения необлученных растворов при $\lambda=293$ нм и $\lambda=280$, соответственно.

Введение

Структура твердых растворов в значительной степени зависит от условий зарождения и дальнейшего роста кристаллических зародышей в водно-солевых системах. Существенное влияние на эти процессы может оказать ионизирующее излучение. Поэтому, целью данной работы являлось исследование закономерностей зарождения кристаллической фазы из облучаемых растворов KCl-KBr-H₂O и KCl-NaCl-H₂O, насыщенных при комнатной температуре.

Основная часть

При изучении процессов зародышеобразования из водно-солевых систем в поле рентгеновского излучения необходимо знать область радиационной чувствительности, а также располагать сведениями об ее зависимости от параметров состояния растворов. Критерием оценки радиационной чувствительности растворов могут служить их периоды индукции.

Исследование периодов индукции растворов KCl-KBr-H₂O и KCl-NaCl-H₂O проводилось по методике, описанной в [1].

Обнаружено, что время ожидания первого зародыша в растворах, находящихся в поле излучения ($\lambda = 0,194$ нм, $\lambda = 0,154$ нм, $\lambda = 0,070$ нм), увеличивается, по сравнению с контрольными растворами. Для растворов KCl-NaCl-H₂O, облучаемых рентгеновским излучением с $\lambda=0,194$ нм, индукционные периоды в среднем выше на 10%, чем периоды индукции контрольных растворов, с $\lambda=0,154$ нм – на 20%, с $\lambda=0,070$ нм – на 40%. Для растворов KCl-KBr-H₂O, облучаемых с $\lambda=0,194$ нм, периоды индукции больше на 20%, с $\lambda=0,154$ нм – на 35%, с $\lambda=0,070$ нм – на 50%. Периоды индукции тройных водно-солевых растворов выше, чем растворов KCl и KBr. При этом, для контрольных растворов наибольший индукционный период наблюдается при содержании KBr, равном 30%. Для растворов, облучаемых рентгеновским излучением с $\lambda=0,194$ нм, максимальное значение индукционного периода соответствует 40% раствору KBr, с $\lambda=0,154$ нм и $\lambda=0,070$ нм – 50% и 60%, соответственно. Указанная закономерность объясняется зависимостью продуктов радиолитического разложения, возникающих в облученном растворе, от входящих в раствор компонентов, их концентрации и энергии облучения. В частности, при

действии излучения на растворы, содержащие ионы Cl⁻ и Br⁻, последние окисляются радикалами Cl₂[•] до активных частиц Br₂[•]. Последующее их разложение приводит к насыщению раствора ионами Br⁻ и увеличению вероятности включения в матрицу основного кристалла менее электроотрицательного компонента.

Причина задержки фазового превращения в облучаемых растворах заключается в том, что рентгеновское излучение вследствие локального нагрева приводит к разрушению сольватированных кластеров, что, в свою очередь, ведет к увеличению индукционного периода. Увеличение же периода индукции указывает на то, что зародышеобразование в тройных водно-солевых системах под облучением происходит при большей степени пересыщения, т.е. мягкое рентгеновское излучение может выступать в качестве ингибитора для повышения устойчивости пересыщенных растворов [2].

Приведенные соображения подтверждаются данными оптических исследований растворов KCl-KBr-H₂O и KCl-NaCl-H₂O, облученных рентгеновским излучением с длиной волны $\lambda=0,154$ нм. Исследования проводились методом спектрофотометрии по методике, описанной в [3]. Объектами изучения служили растворы с 0, 20, 40, 60, 80, 100% KBr и NaCl, соответственно.

Концентрация KBr, %	$C_m, \times 10^{-5}$ моль л ⁻¹
0	1
20	1,25
40	1,35
60	1,55
80	1,68
100	1,8

Обнаружено, что спектры поглощения контрольных необлученных растворов KCl представляет собой одиночную колоколообразную полосу с максимумом при $\lambda=293$ нм. Согласно [2], данная полоса свидетельствует о наличии в растворе сольватированных кластеров, являющихся предшественниками зародышей.

В таблице представлены рассчитанные относительные концентрации сольватированных кластеров в необлученных растворах [4].

Видно, что увеличение концентрации KBr приводит к возрастанию количества сольватированных кластеров в растворе, что повышает вероятность возникновения кристаллической фазы.

Обнаружено, что облученные растворы ($\lambda=0,154$ нм) в диапазоне $\lambda=293\pm 10$ нм являются оптически прозрачными. Тем не менее, наблюдается некоторое увеличение их оптической плотности, по сравнению с необлученными растворами, что связано с возникновением в растворах большого набора вторичных молекулярных продуктов радиолитиза [5]. Обнаружена полоса поглощения при $\lambda=340 - 440$ нм (рис.), интенсивность которой с увеличением концентрации KBr в растворе уменьшается.

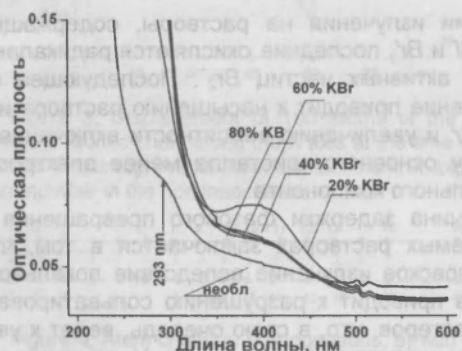


Рис. Спектры поглощения облученных ($\lambda=0,154$ нм) растворов KCl-KBr-H₂O с различной концентрацией KBr

Согласно [6, 7] линии в спектрах поглощения с $\lambda=340$ нм и $\lambda=360$ нм, $\lambda=350$ нм характеризуют присутствие в растворах анион-радикалов Cl_2^- , Br_2^- и смешанных интермедиатов $ClBr^-$, соответственно. Оптические характеристики последних являются промежуточными между соответствующими характеристиками анион-радикалов Cl_2^- и Br_2^- . На рисунке видно, что максимум полосы поглощения с увеличением концентрации KBr сдвигается в более длинноволновую область, что свидетельствует о возникновении в растворах смешанных интермедиатов $ClBr^-$ и Br_2^- .

Аналогичные результаты были получены при исследовании водных растворов KCl-NaCl-H₂O.

На спектрограммах всех контрольных растворов имеется линия поглощения с максимумом при

длине волны $\lambda=280$ нм. В спектре поглощения облучаемых растворах данная линия отсутствует. Согласно [2] эта линия в спектре поглощения характеризует наличие сольватированных кластеров раствора хлорида натрия. Таким образом, действие излучения разрушает сольватированные кластеры с участием катионов Na^+ , которые находятся в необлученном растворе.

Заключение

Обнаружено, что при воздействии рентгеновского излучения на пересыщенные при комнатной температуре растворы KCl-KBr-H₂O, KCl-NaCl-H₂O с различным процентным содержанием KBr и NaCl периоды индукции исследуемых растворов увеличиваются. Данное явление обусловлено уменьшением вероятности формирования сольватированных кластеров, формирующих кристаллическую фазу, в результате поглощения раствором энергии. Результаты исследования процесса зародышеобразования коррелируют с данными, полученными при анализе спектров поглощения облученных растворов KCl-KBr-H₂O и KCl-NaCl-H₂O.

Список литературы

1. Колодинский А.М., Валько Н. Г., Война В.В. // Весник Гродн. дзярж. Універсітэта. - 2005. - Серыя 2, №1. - С. 71
2. Мельникова Н.Б., Иоффе И.Д. Взаимодействие ди-гидрохлоридов с ионами металлов в водных растворах их солей и в изотонических медицинских средах / Н.Б. Мельникова, И.Д. Иоффе // Химия растительного сырья. - 2001, № 4. - С. 25.
3. Валько Н. Г., Анищик В.М., Война В.В. и др. // Весник Гродн. дзярж. Універсітэта. - 2007. - Серыя 2, №1 - С. 43.
4. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А. Методы спектрального анализа / Под ред. проф. В. Л. Левшина. - М.: Изд-во. Моск. ун-та, 1962. - С. 350.
5. Пенкаля Т. Очерки Кристаллохимии.-Л.: Химия, 1974.- 496 с.
6. Ershov, B.G. Pulse radiolysis studies of the reactions of e_{aq}^- and OH with ClO_3^- ions in aqueous solution / B.G. Ershov, M. Kelm, E. Janata // Radiat. Phys. Chem.- 2000.- Vol. 59. - P. 309.
7. Ершов Б.Г. Кинетика, механизм и интермедиаты некоторых радиационно-химических реакций в водных растворах / Б.Г. Ершов // Успехи химии. - 2004. - Т.73, №1. - С. 107.

THE NUCLEATION OF MIXED CRYSTALS FROM SOLUTIONS IN THE FIELD OF THE X-RAYS IRRADIATION

N.G. Valko¹⁾, V.M. Anishchik²⁾, V.V. Voina¹⁾

¹⁾Ynka Kupala State University of Grodno, 22, Ozheshko Street, Grodno, 230023, Belarus.

Tel.: +375(15)272-15-08; e-mail: N.Valko@grsu.by

²⁾Belarusian State University, Minsk, Pr. Nezavisimosti 4, 220030, Belarus. e-mail: Anishchik@bsu.by

It is founded, that the induction periods of KCl-KBr-H₂O, KCl-NaCl-H₂O solutions supersaturated at room temperature increase under the influence of X-rays. The induction periods of KCl-NaCl-H₂O solutions, irradiated by X-rays with $\lambda = 0,194$ nm, $\lambda = 0,154$ nm and $\lambda = 0,070$, are higher by 10, 20 and 40%, respectively, than ones of control solutions. In addition, the induction periods of KCl-KBr-H₂O solutions, irradiated with $\lambda = 0,194$ nm, $\lambda = 0,154$ nm and $\lambda = 0,070$, are higher by 20, 35 and 50%, respectively, than ones of control solutions. Experimental results are explained by the decrease of the probability of the formation of the solvated clusters in the solution as a result of energy absorption, which correlates with the results of investigating the spectra of absorption of the irradiated solutions. The absorption bands are discovered with $\lambda = 280$ nm and $\lambda = 298$ nm, which testify about the presence in the solution of the solvated clusters. These bands are absent in the spectra of absorption of the irradiated solutions. It is caused by the destruction of clusters under the irradiation.