

**О роли восстановительных частиц в механизме
образования дигалоид-ионов при радиолизе
замороженных галондоводородных кислот**

Е.Н. Борисова, Г.В. Ковалев, Л.Т. Бугаенко

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Известно, что при действии ионизирующих излучений на галоидные соли при низких температурах образуются как стабилизированные электроны в виде различных центров окраски, так и стабилизированные радикалы. Выход стабилизированных частиц в том случае, если эффективность обратной рекомбинации низка, должен составлять несколько единиц на 100эв.

В чистых щелочногалогидных кристаллах выход стабилизированных частиц (электронов и дигалоид-ионов) составляет лишь 0,01-0,001 частицы на 100эв, т.е. на 3-4 порядка ниже, чем количество частиц, образующихся в первичном акте действия излучения. Очевидно, что основная часть генерированных излучением частиц рекомбинирует в исходные формы. Причиной этого явления может служить как низкая эффективность ловушек электронов, так и высокая акцептирующая способность атомов галоидов или дигалоид-ионов по отношению к электрону.

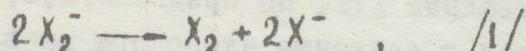
В данной работе была сделана попытка получения информации о реакционной способности дихлорид- и дибромид-ионов, стабилизированных при температуре жидкого азота. В качестве матриц, моделирующих щелочногалогидные кристаллы, были выбраны концентрированные водные растворы соляной и бромистоводородной кислот концентрации 6 М и 8,6 М соответственно, в качестве дополнительных акцепторов электронов были взяты молекулярные хлор и бром. Обе матрицы были стеклообразны, что позволяло вести спектрофотометрические наблюдения непосредственно при температуре жидкого азота. Стеклообразность матриц была доказана экспериментально методом рентгеноструктурного анализа.

Методика эксперимента

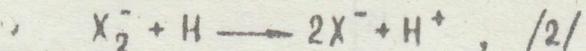
Облучение образцов производилось рентгеновскими лучами с максимальной энергией 60кэв при 77°К. Соляная и бромистово-

дородная кислоты очищались двухкратной перегонкой. Перед замораживанием кислород из раствора вытеснялся азотом. Методика облучения и спектрофотометрического анализа описаны в работе [1]. Молярный коэффициент экстинкции $\epsilon_{\text{Cl}_2^-}$, определенный в 6 М HCl при 77°K в максимуме поглощения на длине волны 335нм, составлял 12500л/моль·см. Дибромид-ион анализировался в области второго максимума, положение которого в 8,6 М HBr было определено на длине волны 670нм, $\epsilon_{\text{Br}_2^-} = 8100\text{л/моль}\cdot\text{см}$.

Расчет коэффициентов экстинкции основывался на предположении, что при размораживании имеет место единственная реакция:



т.е. что отсутствуют какие-либо стабилизирующие в матрице восстановительные частицы (электроны или атомы H), которые могли бы при размораживании восстановить дигалогид-ионы до галогид-ионов. По данным ЭПР [2] выход стабилизированных атомов H в замороженных галогеноводородных кислотах не превышает 0,1 атома на 100эв, а стабилизированных электронов практически нет. Поэтому вклад реакции

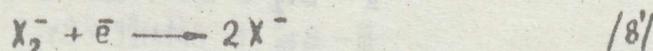
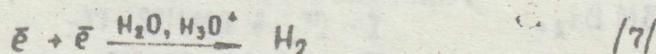
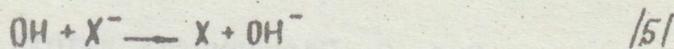


если она и имеет место, будет слишком мал.

Радиолиз 6 М HCl и 8,6 М HBr без акцепторов.

В чистых матрицах накопление дихлорид-иона при малых дозах, а дибромид-иона и при больших дозах происходит линейно. Выход Cl_2^- в соляной кислоте составляет 7,1 частицы, а Br_2^- в бромистоводородной кислоте 5 частиц на 100эв.

Механизм протекающих при радиолизе процессов можно записать в виде следующих реакций:



Реакция /8'/ играет роль реакции рекомбинации в исходный про-

дукт.

Если принять этот механизм, то наблюдаемый выход дигалоид-ионов может быть записан в виде следующего выражения:

$$G(X_2^-) = G_x - G_{e^-} \quad (1)$$

где $G_x = G'_x + G_{он}$ т.е. полный начальный выход атомарного галогена за счет действия излучения на галоид-ион и на воду, а $G_{e^-} = G'_e + G''_e - 2G_{H_2}$, т.е. полный выход электронов за счет действия излучения на ион галоида и воду за вычетом выхода молекулярного водорода по реакции /7/. Мы предполагаем, что эта реакция протекает в шпорах и введение акцептора не влияет на этот процесс.

Радиолит бромистоводородной кислоты в присутствии брома.

Чтобы убедиться в протекании реакции /8/, использовали в качестве конкурирующих акцепторов молекулярные галогены, которые являются эффективными акцепторами электронов.

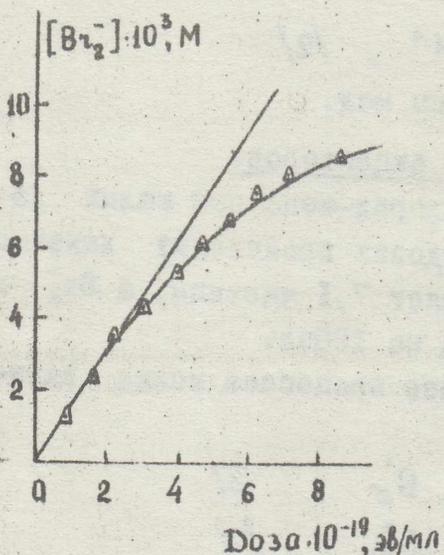


Рис. 1.
Кривая накопления Br_2^-
в 8,6M HBr + 0,03M Br_2 ,
77°K.

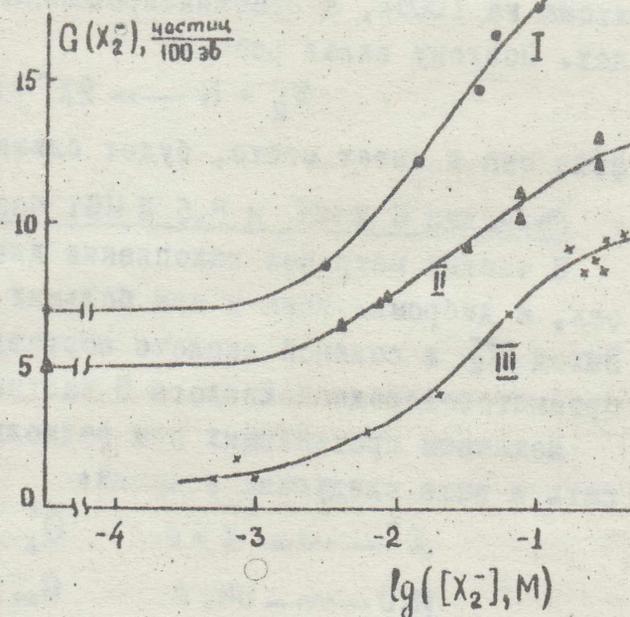
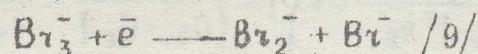
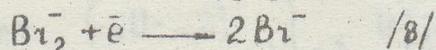


Рис. 2. Зависимость выхода дигалоид-ионов от концентрации молекулярных галогенов при 77°K:
I - Cl_2^- в 6M HCl + Cl_2
II - Br_2^- в 8,6M HBr + Br_2
III - Br_2^- в 6M HCl + Br_2

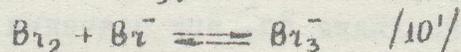
Было найдено, что в присутствии молекулярного брома выход образования дибромид-ионов возрастает. Кривая накопления ди-

бромид-ионов, как видно из рис. 1, имеет начальный линейный участок при малых дозах, при больших дозах выход начинает снижаться.

На рис. 2 показана зависимость начального выхода образования Br_2^- от концентрации молекулярного брома, которая варьировалась от 10^{-4} до 1 М. При повышении концентрации брома выход Br_2^- возрастает и стремится к некоторой предельной величине, равной 15 частицам на 100эв. Кривая имеет S-образный характер, который можно объяснить наличием конкурирующих реакций:



В уравнении /9/ мы пишем Br_3^- , т.к. константа равновесия



при комнатной температуре равна $17,8 \text{ M}^{-1}$ [3], и расчет показывает, что в данной системе подавляющая часть растворенного Br_2 существует в виде трибромид-ионов, а поскольку реакция /10'/ экзотермична, при понижении температуры равновесие должно сдвигаться еще дальше в сторону трибромид-иона.

При полном подавлении реакции /8/, т.е. когда все атомы Br и все электроны, избежавшие рекомбинации в молекулярный водород, принимают участие в образовании дибромид-ионов, выход последних становится равным

$$G(\text{X}_2^-) = G_{\text{X}} + G_{e^-} \quad (\text{II})$$

Комбинируя уравнения I и II, получаем для бромистоводородной матрицы значение выхода атомов галоида $G_{\text{Br}} = 9,6$ и свободных электронов $G_e = 4,6$ частиц на 100эв.

Зависимость выхода Br_2^- от концентрации брома дает возможность рассчитать отношение констант реакций /8/ и /9/ электрона с Br_2^- и Br_3^- . Обработка схемы по методу стационарных концентраций дает следующее выражение:

$$\frac{d[\text{Br}_2^-]}{dt} = G(\text{Br}_2^-)J = G_{\text{Br}_2} J + G_e J - \frac{2G_e J}{1 + K_9[\text{Br}_3^-]/K_8[\text{Br}_2^-]} \quad (\text{III})$$

Вычисление точного значения отношения констант несколько затруднено, т.к. кривые накопления дибромид-ионов имеют достаточно протяженный линейный участок, поэтому в расчете по уравнению III приходится использовать не истинную концентрацию Br_2^- , а

среднюю. С учетом этого получено $k_9/k_8 = 0,33 \pm 0,010$, т.е. дибромид-ион на два порядка более эффективный акцептор электронов, чем Br_3^- . Кривая, рассчитанная на основе полученного отношения констант и значений выходов Br_2 и \bar{e} , удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость.

Отношение констант k_9/k_8 для бромистоводородной матрицы может быть найдено и из полной кривой накопления дибромид-ионов, приведенной на рис. 1. Интегрируя дифференциальное уравнение III, получаем для кривой накопления логарифмическое уравнение:

$$\frac{[\text{Br}_2^-]N}{(G_{\text{Br}_2} - G_{e^-})} - \frac{2G_{e^-} \cdot k_9 [\text{Br}_3^-]N}{(G_{\text{Br}_2} - G_{e^-})^2 k_8} \ln \left\{ 1 + \frac{(G_{\text{Br}_2} - G_{e^-})}{(G_{\text{Br}_2} + G_{e^-})} \cdot \frac{k_8 [\text{Br}_2^-]}{k_9 [\text{Br}_3^-]} \right\} = \eta t - D, \quad (\text{IV})$$

где N — число Авогадро, D — доза. Уравнение IV удовлетворительно описывает кривую накопления Br_2^- при значении отношения констант $k_9/k_8 = 0,032 \pm 0,010$. Это значение совпадает с рассчитанным по уравнению III. Совпадение величин показывает, что включение в расчет средней концентрации промежуточной частицы не вносит заметной ошибки в определение отношения констант.

Радиолиз соляной кислоты в присутствии хлора.

Известно, что молекулярный хлор, растворенный в соляной кислоте, находится в равновесии

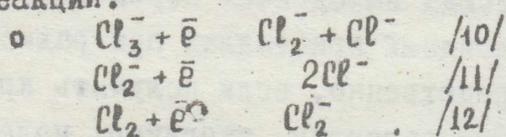


константа которого при комнатной температуре равна $0,17-0,19 \text{ M}^{-1}$ [4,5]. Приблизительный расчет показывает, что несколько больше половины растворенного хлора находится в виде Cl_3^- , а остальное в виде молекулярного хлора. В литературе нет данных о тепловом эффекте этой реакции, и нельзя сделать вывода о сдвиге равновесия при понижении температуры. Если предположить, что при 77°K существуют две реагирующие с электроном частицы, Cl_2 и

Cl_3^- , то при обработке схемы по методу стационарных концентраций в уравнении появляется постоянный коэффициент перед отношением констант конкурирующих реакций, и значение отношения констант должно быть исправлено с учетом этого коэффициента.

Зависимость начальных выходов дихлорид-ионов от концентрации хлора показана на рис. 2. Видно, что здесь, как и в случае системы $\text{HBr} + \text{Br}_2$, выход дигалогид-ионов возрастает, однако в данной матрице из-за аналитических трудностей не удалось провести эксперименты с высокими концентрациями хлора, и поэтому не было по-

лучено экспериментально предельное значение выхода дихлорид-ионов. Однако и из этих данных можно рассчитать выходы атомов хлора и свободных электронов и отношение констант скоростей конкурирующих реакций:



Обработка по методу стационарных концентраций приводит к уравнению:

$$G(\text{Cl}_2^-) = (G_{\text{Cl}_2} - G_{e^-}) + 2G_{e^-} - \frac{2G_{e^-}}{1 + \frac{k_{10}[\text{Cl}_3^-]}{k_{11}[\text{Cl}_2^-]} \cdot \alpha}, \quad (v)$$

$$\text{где } \alpha = \left(1 + \frac{k_{12}[\text{Cl}_2]}{k_{10}[\text{Cl}_3^-]}\right),$$

решение которого дает значение $G_{e^-} = 8 \pm 1,5$ электрона на 100 эв. Отсюда выход атомов хлора 15 ± 3 атома на 100 эв и $\alpha \cdot (k_{10}/k_{11}) = 0,0070 \pm 0,0011$, т.е. дихлорид-ион более чем на два порядка эффективнее по отношению к электрону, чем Cl_2 (или Cl_3^-). Расчетная кривая, вычисленная на основании полученных величин, как видно из рис. 2, удовлетворительно описывает экспериментальные результаты.

Радиолиз соляной кислоты в присутствии брома.

В данной системе определялся выход только дибромид-ионов по максимуму поглощения на 670 нм. Как показано на рис. 2, выход Br_2^- увеличивается с ростом логарифма концентрации брома по S-образной кривой. Предельное значение $G(\text{Br}_2^-) = 10 \pm 2$ в данной системе равно предельному значению выхода свободных электронов, G_{e^-} , и находится в хорошем согласии со значением $G_{e^-} = 8 \pm 1,5$ в солянокислой матрице, содержащей хлор. Расчет отношения констант конкурирующих реакций в данной матрице затруднен ввиду сложности состава матрицы.

ж ж ж

Таким образом, в обеих матрицах значительная часть возникающих при облучении дигалоид-ионов восстанавливается во время облучения свободными электронами до галоид-ионов. Эти же самые представления могут быть перенесены и на щелочногалоидные кристаллы. Конечно, относительная реакционная способность дигалоидных ионов по отношению к электрону в щелочногалоидных крис-

таллах нашими опытами не устанавливается. Переносить на кристаллы значения отношений констант, определенных в других, хотя и сходных по составу матрицах, нельзя. Но вообще говоря, выход электронов и отсюда выход всех первичных частиц, образующихся в щелочногалогидных кристаллах при радиолизе, может быть определен непосредственно, если получить кристаллы, допированные молекулярным галогидом, например, молекулярным иодом.

Московский Государственный Университет
Химический факультет

Литература

1. Л.Т.Бугаенко, А.А.Рябова, Чжан Янь-ань, Химия выс. энергий, 1, 168 (1967)
2. В.Н.Белевский, Л.Т.Бугаенко, ЖФХ, 39, 2589 (1965)
3. R.O. Griffith, A. McKeown, A.W. Winn, Trans. Faraday Soc., 28, n 129, 101 (1932)
4. M.S. Sherill, F. Ward, J. Am. Chem. Soc., 53, 1667 (1931)
5. G. Zimmerman, F.S. Strong, J. Am. Chem. Soc., 79, 2063 (1957)