

Реакции электронных продуктов радиолиза
щелочно-галогидных соединений в водных
растворах

Ю.Е. Тиликс, Р.А. Кан, К.К. Шварц, Л.Т. Бугаенко

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Растворение облученных щелочногалогидных соединений приводит к частичной рекомбинации электронных и дырочных продуктов радиолиза. Предотвращение рекомбинации, необходимое для определения концентрации этих продуктов, достигается введением в раствор различных электронных (напр. H^+ , NO_2^-) и дырочных (напр. I^-) акцепторов. Найдено, что направления реакций простых (F) и коллоидальных центров отличается. Это можно использовать для их отдельного определения.

Наряду с физическими методами исследования состава и строения продуктов радиационнохимического превращения щелочногалогидных соединений (ЩГС) в последнее время стали использоваться некоторые физико-химические методы, основанные на измерении химических или энергетических эффектов, протекающих при растворении [1-7]. Используя дифференцирующие растворители, можно, в принципе, разделить различные химические формы электронных и дырочных продуктов, возникающих при облучении ЩГС. В то же время метод растворения имеет свои трудности, заключающиеся в том, что химическая форма частицы при переходе из ЩГС в раствор может измениться, и в каждом отдельном случае нужно исследовать, какой процесс происходит при растворении.

Ранее [1] по результатам исследования состава продуктов при растворении облученных и аддитивно окрашенных ЩГС было высказано предположение, что F -центры при этом генерируют в водном растворе гидратированные электроны. Если этот вывод правилен, то растворением облученных и аддитивно окрашенных

ЩГС можно создавать сольватированные электроны в любом растворителе [8]

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию механизма растворения облученных и аддитивно окрашенных ЩГС и отработке химических методов анализа продуктов, возникающих из электронных центров при растворении в водных растворах различного состава (чистая вода, нейтральные растворы нитрата натрия, подкисленные растворы этанола).

Методика эксперимента.

В работе использовались кристаллы NaCl , KBr , выращенные из сырья марки "хч". Облучение проводилось на источнике кобальт-60. Использовались также кристаллы, окрашенные аддитивно в парах Mg . Химические процессы при растворении кристаллов изучались на хроматографической установке (чувствительность по H_2 - $3 \cdot 10^{10}$ $\text{H}_2/\text{см}^2$, ошибка измерений $\pm 8\%$), снабженной электронным интегратором площади хроматографических пиков. Галогенные продукты радиолитического распада определялись спектрофотометрически. Все использованные реактивы были марки "хч" и "осч"; вода деионизована и дважды перегнана. Спектры поглощения окрашенных кристаллов измерялись на СФ-4А.

Экспериментальные результаты.

Были исследованы выходы молекулярного водорода и хлора при растворении в чистой деаэрированной воде образцов облученного NaCl , получивших различные дозы. Как показано на рис.1, количество образовавшихся продуктов (N_{H_2} и N_{Cl_2}) линейно связано с количеством электронных центров, но при малых концентрациях последних стабильные продукты не проявляются. Это указывает на уменьшение вклада реакций рекомбинации по мере увеличения дозы.

На рис.2 представлена зависимость количества образовавшегося водорода при растворении аддитивно окрашенного металлическим натрием ЩГС в нейтральной воде, содержащей различное количество нитрата натрия. В случае, когда растворялся

$NaClE$, содержащий только коллоидальный металл ($\lambda_{max} \approx 600 \text{nm}$), количество образовавшегося водорода не зависело от концен-

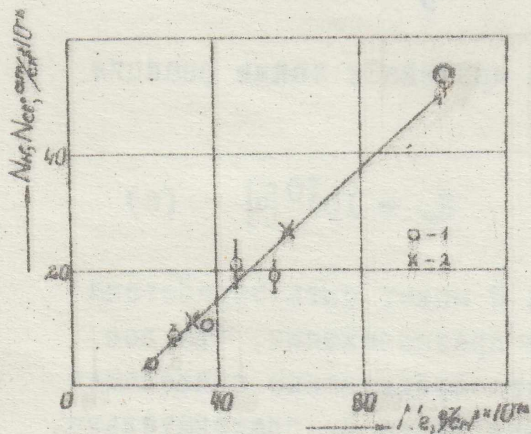


Рис. 1. Выход продуктов при растворении облучённого $NaClE$ в воде: 1, 2-количество водорода и хлора соответственно.

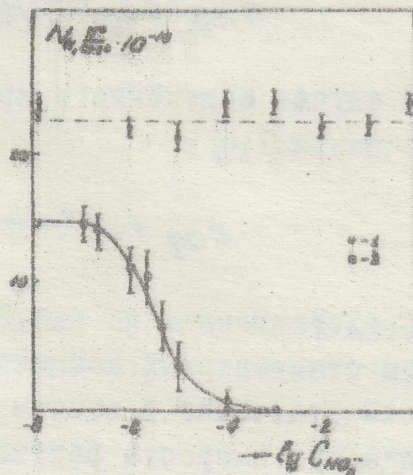
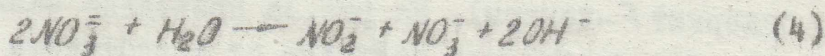


Рис. 2. Влияние NO_3^- иона на образование H_2 1- $NaClE$, $\lambda_{max} \approx 600 \text{nm}$ (коллоиды), 2- KBr_2 , $\lambda_{max} \approx 630 \text{nm}$ (F -центры).

трации ионов нитрата в растворе (кривая 1). Если же растворялся KBr_2 , содержащий только F -центры ($\lambda_{max} \approx 630 \text{nm}$), то с повышением концентрации ионов нитрата количество образовавшегося водорода понижалось (кривая 2).

Ранее было показано [1, 2], что растворение аддитивно окрашенных кристаллов в воде и в растворе $NaNO_3$ сопровождается образованием водорода и NO_2^- по реакциям:



^x Приведённые здесь и ниже константы скоростей реакций в д/моль сек. взяты из работы [10].

Кроме того, возможна реакция:



В случае облучённого кристалла протекает также реакция рекомбинации [1,4]:



Представленная на рис.2 кривая 2 может быть обработана методом стационарных концентраций в предположении, что все процессы протекают в тонком слое, непосредственно прилежащем к кристаллу. Скорость растворения кристалла и, следовательно, концентраций продуктов в этом слое можно, в первом приближении, принять постоянными. Тогда для конкурирующей пары реакций (3) и (1) или (3) и (5), получаем следующее выражение для связи количества образовавшегося водорода (это пропорционально средней скорости реакции образования водорода):

$$I + \frac{K_3 [NO_2^-]}{K_{1,5} [d]} = \frac{N_H^0}{N_H} \quad (A)$$

где $[d]$ - стационарная концентрация гидратированных электронов в случае конкуренции реакций (5) и (3) или концентрация воды в случае конкуренции реакций (1) и (3), N_H^0 и N_H - количество водорода, образовавшегося при нулевой и данной концентрациях ионов нитрата в растворителе. Решение этого уравнения даёт значение $K_{1,5} [d] = 4 \cdot 10^4$. Это значение согласуется с протеканием как реакции (1), так и реакции (5).

В таблице I представлены данные по выходу водорода при растворении аддитивно окрашенных кристаллов и металлического натрия в кислых растворах, содержащих или не содержащих этанол.

На рис.3 приведены данные по выходу водорода в подкисленных растворах спирта при растворении облучённого $NaCl$ (в основном, содержит F-центры). На рис.3а приведена зависимость количества образовавшегося водорода от кислотности среды, а на

Табл. I. Выход водорода ($\text{H}_2/\text{см}^3 \cdot 10^{-16}$) при растворении аддитивно окрашенных кристаллов и натрия.

№	Образец	Растворитель	
		0, 1н. H_2SO_4	0, 1н. H_2SO_4 + 3 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
1	KBr (F-центры)	7,7	16,0
2	NaCl (коллоиды)	31,5	31,4
3	металлический Na	$3,02 \cdot 10^3$	$3,12 \cdot 10^3$

рис. 3б - от концентрации спирта при постоянной кислотности.

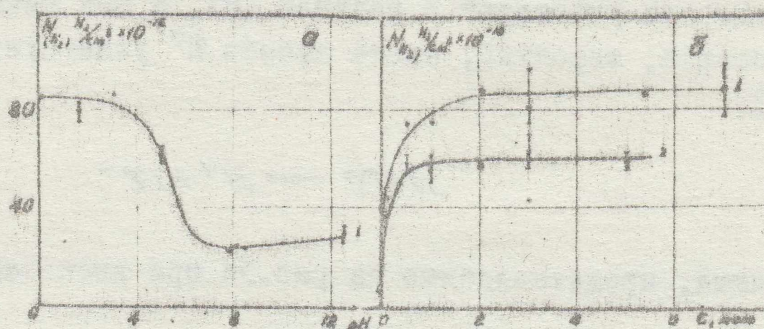
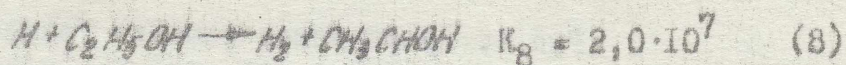
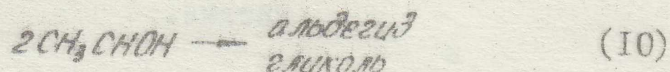
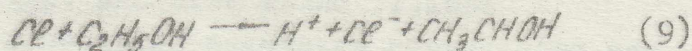


Рис. 3. M_{H_2} при растворении облученного NaCl : а- раствор 3 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, б- раствор 0, 1н. H_2SO_4 . Кристалл I облучён дозой ≈ 300 Мрад, кристалл 2 - дозой ≈ 100 Мрад.

В подкисленном растворе спирта, как предполагалось [7], протекают следующие реакции:





В присутствии спирта за счёт реакций (7) и (8) один гидратированный электрон порождает уже не один атом водорода, а молекулу водорода. Удвоение выхода водорода (см. табл. I) было отмечено только в случае растворения кристалла KVg , содержащего F^- -центры. При растворении ШТС с коллоидальным металлом и при растворении металлического натрия спирт не оказывает влияния на количество образовавшегося водорода. Это позволяет сделать вывод, что реакция (7) нехарактерна для коллоидального металла.

Увеличение выхода водорода при понижении pH (рис. 3а) может быть легко объяснено подавлением реакции рекомбинации (6) за счёт быстрого протекания реакции (7). В то же время, как показывает рис. 3б, только при высокой концентрации спирта все атомы водорода участвуют в реакции (8), а при низкой концентрации спирта, вероятно, часть атомов H^0 участвует в реакции (11):



Данные, представленные на рис. 3б при высказанных выше

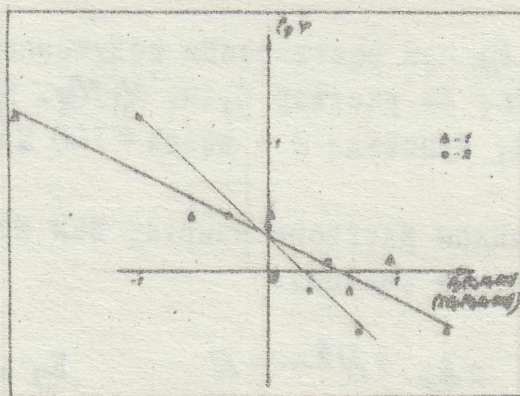


Рис. 4. Графическое решение уравнений.
1, 2 - решения уравнений (9) и (10) соответственно.

предположениях, могут быть обработаны методом стационарных концентраций для схемы, включающей конкурирующие реакции (6), (8) и (9). Получаемое уравнение:

$$K' = \frac{K_6}{K_8 \cdot K_9} = \frac{N_{H_2}^{\infty} + N_{H_2}}{N_{H_2}^2} [C_2H_5OH]^2 = \varphi \cdot [C_2H_5OH]^2, \quad (B)$$

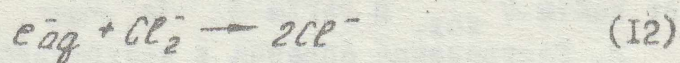
где $N_{H_2}^{\infty}$ и N_{H_2} — количество образовавшегося водорода при предельной и данной концентрации спирта, после логарифмирования имеет вид

$$\lg K' = \lg \varphi + 2 \lg [C_2H_5OH]. \quad (B)$$

Графическое решение этого уравнения представлено на рис. 4(I). Но наклон прямой в этих координатах оказался равным не двум, а единице, т.е. использованная схема реакций не удовлетворяет эксперименту.

Обсуждение результатов.

При растворении облучённого кристалла в чистой воде количество выделившегося водорода меньше количества электронов в электронных центрах. Наблюдаемое различие объясняется наличием реакции рекомбинации (6), которая, по-видимому, частично протекает в виде



поскольку атом хлора очень эффективно соединяется с ионом хлора по реакции



Уменьшение вклада реакции рекомбинации (6) и (12) по мере увеличения количества электронных центров может быть связано с увеличением доли сложных электронных центров, которые менее

эффективно вступают в реакции типа (1), (5), (6), (12).

В работах [5,6], при определении запасённой энергии калориметрическим методом, допускалось, что растворение кр.сталла сопровождается только реакциями типа (5) и (14):



Из приведённых в данной работе результатов следует, что определённая в [5,6] химическая поправка справедлива для сложных электронных центров и лишь для части F -центров, поскольку для последних протекают также и реакции (1) и (5). Например, при растворении ШГС с коллоидальным металлом акцепторы электронов (ионы H^+ и NO_2^-) не изменяют N_H , что возможно только при протекании реакции (5). Поскольку реакция (5) может быть эффективной лишь при высокой удельной концентрации электронов, то таким образом мы получаем некоторое подтверждение того, что подобные центры окраски действительно являются частицами коллоидального металла или некоторого квазиметаллического образования.

Различное поведение e_{aq}^- , возникших из простых и сложных электронных центров, можно использовать для отдельного определения количества F -центров (N_F) и коллоидального металла ($N_{кол.}$) в аддитивно окрашенных кристаллах. Определение можно проводить двумя способами:

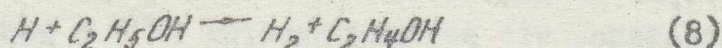
1. Растворение кристалла в 0,1н. H_2SO_4 даёт N_e [9] - общее число электронов. Выход водорода в растворе $NaNO_2$ позволяет найти $N_{кол.}$ и тогда $N_F = N_e - N_{кол.}$

2. Растворение образца в нейтральном растворе NO_2^- с измерением как H_2 , так и NO_2^- , позволяет найти сразу N_F как $\frac{1}{2} N_{NO_2^-}$ и $N_{кол.}$ как N_H .

По предварительным результатам в случае облучённых кристаллов также можно применять аналогичную методику для разделения N_F и $N_{кол.}$

Поскольку атом хлора в растворах хлоридов находится в форме дихлорид-иона Ce_2^- , который, очевидно, является менее реакционноспособным по отношению к органическим соединениям, чем атом хлора, то наблюдавшаяся на рис. 3б зависимость

от концентрации спирта может быть представлена как конкуренция следующих реакций



Эта схема приводит к уравнению:

$$K'' = \frac{K_{II}}{K_8 K_{13}} = \frac{N_{H_2}^{\infty} - N_{de}}{N_{H_2}^2} [C_2H_5OH] = \varphi [C_2H_5OH] \quad (7)$$

и в логарифмической форме:

$$\lg K'' = \lg \varphi + \lg [C_2H_5OH], \quad (X)$$

которое хорошо удовлетворяет экспериментальным данным (см. рис. 4, прямая 2).

То, что дырочные продукты не реагируют быстро со спиртом, даёт возможность определять в одном растворе N_e и N_{rad} при наличии подходящего акцептора на галоген. Следует отметить, что эта методика даёт правильный ответ, очевидно, только при анализе образцов с F -центрами (табл. I).

Рассматриваемые в работе методики определения N_e используются для изучения различных вопросов радиолиза ШГС и для более точного определения N_e в аддитивно окрашенных кристаллах [9].

Рассмотренные экспериментальные результаты вновь подтверждают возможность образования e_{ad}^- при растворении облучённых и аддитивно окрашенных кристаллов.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук А.К. Пикаеву за обсуждение результатов и кандидату физико-математических наук А.П. Арьянову за предоставление кристаллов.

Выводы.

1. Растворение облучённых кристаллов в воде приводит к частичной рекомбинации, степень которой зависит от концентрации и структуры дефектов.

2. Показано, что реакции простых (F) и коллоидальных электронных центров различаются. На основании этого предлагается метод отдельного определения N_F и $N_{\text{кол}}$.

3. Предложен механизм процессов в кислом спиртовом растворе. Растворение в нём приводит к реакциям с акцепторами в пограничном слое только электронных продуктов.

Литература.

1. Д.Е.Тиликс, К.К.Шварц, О.М.Вихарева. Изв. АН ЛССР сер. физ.-мат. наук № 2, 71 (1968).
2. Д.Е.Тиликс, О.М.Вихарева, К.И.Рубина. "Учённые записки" ЛГУ, т. XXI, 1970, стр. 52.
3. Д.Е.Тиликс, О.М.Вихарева, К.И.Рубина. наст. сборник стр.
4. *Qnstrom G. Svensk. kem. Tidskr. 77:4, 187 (1965).*
5. *Phelps T., Pearlstein E. Phys. Rev. 128, 1575 (1962).*
6. Е.К.Завадовская и др. В сб. "Радиационная физика неметаллических кристаллов", Киев, 1967, стр. 300.
7. *Rade G. P. Berichte der Bunsengesellschaft. 71, 108 (1967).*
8. А.К.Пикаев "Сольватированный электрон в радиационной химии", М., 1969.
9. К.К.Шварц, Д.Е.Экманис, Удод, А.Ф.Люшина, Д.Е.Тиликс, Р.А.Кан, ФТТ, № 3 (1970)
10. *Inbar M., Neta P. Int. J. of appl. Rad. Isotopes 18, 493 (1967).*
11. *Shaede E.A., Walker D.C. The Chem. Soc. Special Publ. No. 22, 277 (1967).*

Институт физики АН Латв.ССР

Московский государственный

университет им. М.В.Ломоносова