

Использование иона нитрата как акцептора электронов в замороженных растворах

И.А. Батюк, В.Н. Белевский, Л.Т. Бугаенко

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Определение выхода электронов, возникающих при действии ионизирующего излучения на твердые вещества, является весьма важной экспериментальной задачей. В жидких растворах выход электронов, избежавших рекомбинации в шпорах, определяется обычно по степени превращения какого-либо акцептора. Одним из эффективных акцепторов является ион нитрата, константа скорости реакции которого с гидратированным электроном составляет величину порядка $1 \cdot 10^{10}$ л/моль.сек. /1/. В замороженных водных растворах ион нитрата также является акцептором электронов, хотя и менее эффективным, чем в жидкой фазе. Так, если в жидкой фазе все электроны захватываются ионами нитрата при концентрации последнего $\sim 10^{-3}$ М, то в замороженных при -196°C растворах только при концентрации 10^{-1} М и даже выше /2/. Ион-радикалы $\text{NO}_2^{\cdot-}$, образующиеся в результате захвата электронов ионами нитрата, при разогревании матрицы превращаются в ионы нитрита, по выходу которого можно найти выход электронов, как это делалось, например, в работе /3/. Однако при этом нужно показать, что ион нитрита возникает только за счет реакции электрона с ионом нитрата. В настоящей работе мы попытаемся выяснить, выполняется ли это условие в случае щелочной и перхлоратной матриц.

Методика эксперимента

Замороженные при -196°C водные растворы NaClO_4 (8М) и NaOH (9М) облучались γ -лучами Co^{60} и рентгеновскими лучами с максимальной энергией 60 кэв, как описано в работах /4,5/. Все растворы готовились на дистилляте, перед облучением воздух вытеснялся азотом. Реактивы марки "х.ч." были дополнительно перекристаллизованы. Ион нитрита определялся спектрофотометрически с реактивом Грисса после разморажива-

ния облученных образцов. Образцы для снятия спектров ЭПР облучались в ампулах из стекла Луч-2. Измерения проходились на радиоспектрометре РЭ-1301 /5/.

Результаты и их обсуждение

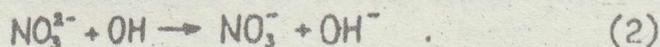
Мы исследовали зависимость выхода образования ион-радикалов $\text{NO}_2^{\cdot-}$ и ионов нитрита от концентрации нитрата натрия в 8М водном растворе перхлората натрия и 9М водном растворе гидроокиси натрия, облученных при температуре жидкого азота. На рис. I приведены кривые накопления иона нитрита в обеих матрицах. В случае перхлоратной матрицы при низкой концентрации ионов нитрата ($< 0,05\text{M}$) кривая накопления ионов нитрита нелинейна и с увеличением дозы быстро достигается стационарная концентрация нитрита, величина которой тем ниже, чем меньше концентрация ионов нитрата, причем зависимость концентрации ионов нитрита от дозы удовлетворительно описывается экспоненциальной формулой:

$$C = C_{\infty}(1 - e^{-kD}) \quad (1)$$

где C и C_{∞} — концентрации ионов нитрита при данной и при бесконечно большой дозе D , k — константа. Начальный выход ионов нитрита в этих растворах рассчитывался по формуле (1). Для высоких концентраций ионов нитрата кривые накопления ионов нитрита практически линейны. В щелочной матрице кривые накопления ионов нитрита линейны при всех концентрациях ионов нитрата в интервале 10^{-3} -2М.

Кривые накопления ион-радикала $\text{NO}_2^{\cdot-}$ были сняты в перхлоратной матрице. При больших дозах кривые накопления $\text{NO}_2^{\cdot-}$ также нелинейны.

Нелинейность кривых накопления ионов нитрита и ион-радикалов $\text{NO}_2^{\cdot-}$ в случае перхлоратной матрицы свидетельствует о наличии обратных реакций непосредственно во время облучения а также, возможно, и при расплавлении матрицы. Таким обратным процессом может быть, например, реакция ион-радикала $\text{NO}_2^{\cdot-}$ с радикалом OH^{\cdot} :



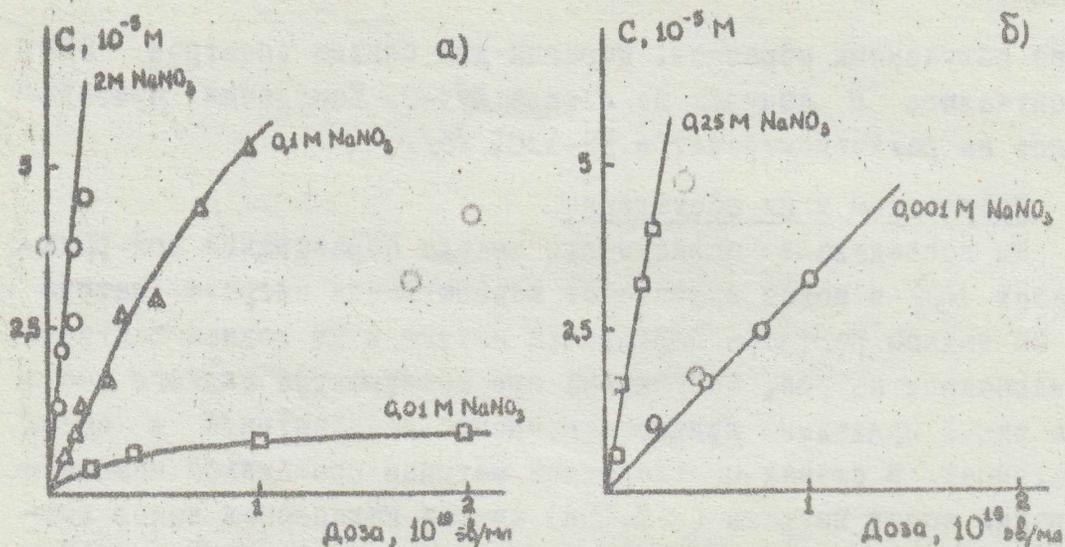
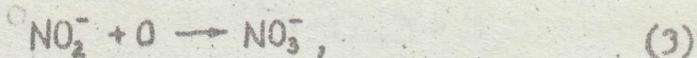
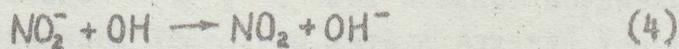


Рис.1. Кривые накопления ионов нитрита в перхлоратной (а) и щелочной матрицах (б).

Ион нитрита может окисляться, например, атомами кислорода, которые возникают при прямом действии излучения на ион перхлората:



или радикалами OH:



Как известно для жидких растворов, ион-радикал O⁻ является значительно более слабым окислителем. Видимо, поэтому в щелочной матрице кривые накопления иона нитрита в исследованном интервале доз линейны.

На рис.2 представлена зависимость выходов ионов нитрита и ион-радикалов NO₃²⁻ от концентрации ионов нитрата в перхлоратной и щелочной матрицах. Для 0,1M раствора NaNO₃ в 8M NaClO₄ получено практически такое же значение G(NO₃²⁻), что и по данным работы /3/ в 0,1M растворе NaNO₃ в 10M NaClO₄. Для щелочной матрицы полученные нами значения G(NO₂⁻) для соответствующих концентраций нитрата ниже приведенных в работе /3/. Постоянное значение выходов ионов нитрита и ион-радикалов NO₃²⁻ достигается при концентрации ионов нитрата

равной 0,7M. В щелочной матрице $G(\text{NO}_2^-) = 1,7 \pm 0,1$, в перхлоратной $G(\text{NO}_2^-) = 2,3$, а $G(\text{NO}_2^{\cdot-}) = 2,8$ частиц на 100 эв.

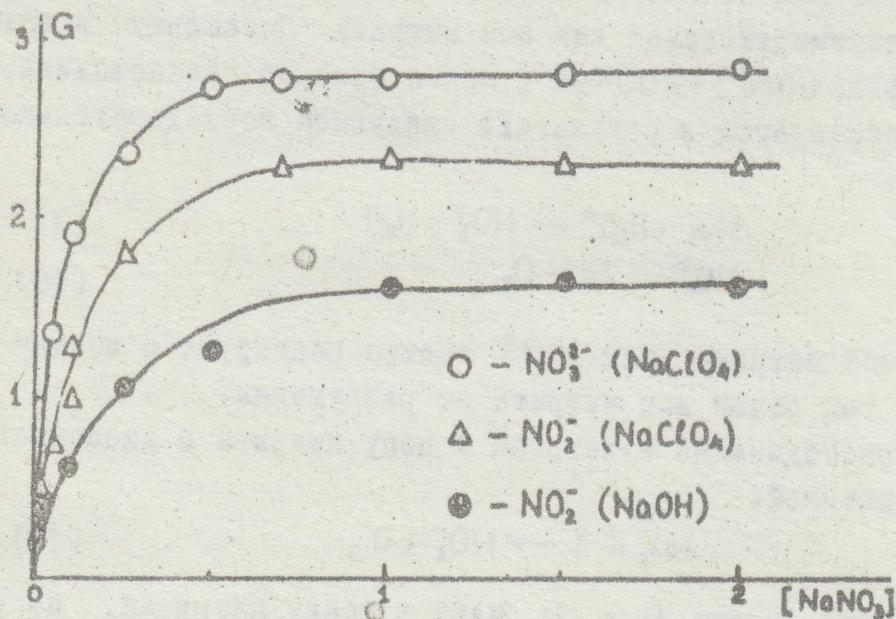
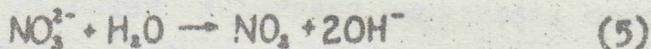


Рис. 2. Зависимость выходов ионов нитрита и ион-радикалов $\text{NO}_3^{\cdot-}$ от концентрации нитрата.

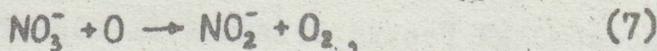
Ион нитрита образуется при разогревании за счет реакций:



По стехиометрии один ион нитрита соответствует двум ион-радикалам $\text{NO}_3^{\cdot-}$. Согласно данным работы [3], в щелочной матрице $2G(\text{NO}_2^-) = G(\text{NO}_3^{\cdot-})$, но в перхлоратной матрице это соотношение не выполняется, и $2G(\text{NO}_2^-) > G(\text{NO}_3^{\cdot-})$.

Возможно несколько причин, в результате которых приведенное выше равенство будет нарушено.

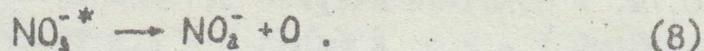
1. Ион-радикал $\text{NO}_3^{\cdot-}$ не является единственным предшественником иона нитрита. Например, возможна реакция атомарного кислорода с ионом нитрата:



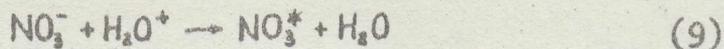
которая также приводит к образованию иона нитрита.

2. Ион нитрата снимает возбуждение с ионов перхлората и

сам распадается на ион нитрита и кислород:

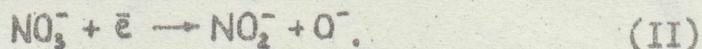


3. Одновременно с ион-радикалом $\text{NO}_3^{*\cdot}$ возникает окись азота, которая не наблюдается в спектре ЭПР, но с реактивом Грисса взаимодействует как ион нитрита. Поскольку в щелочной матрице $G(\text{NO}_3^{*\cdot}) = 2G(\text{NO}_2^-)$, можно было бы предположить, что NO образуется в результате следующей последовательности реакций:



В щелочной матрице ионы H_2O^+ быстро реагируют с ионами OH^- , защищая тем самым ион нитрата от разрушения.

4. Присоединение электрона к иону нитрата с диссоциативной ионизацией:



Эта реакция должна была бы идти в обеих матрицах, но так как различие в величинах выходов нитрита и ион-радикалов наблюдается только в перхлоратной матрице, то реакция (II) мало вероятна.

Наиболее вероятными причинами невыполнения в перхлоратной матрице равенства $G(\text{NO}_3^{*\cdot}) = 2G(\text{NO}_2^-)$ нам представляется первая и вторая из перечисленных выше.

Таким образом, если в щелочной матрице ион нитрата является специфическим акцептором электронов /3/, то в перхлоратной матрице ион нитрата является акцептором не только электронов, выход продукта его превращения — иона нитрита — превышает выход электронов, образующихся при действии излучения. Определением выхода электронов в матрице по выходу ионов нитрита можно пользоваться только в том случае, если доказано, что выполняется равенство $G(\text{NO}_3^{*\cdot}) = 2G(\text{NO}_2^-)$.

Московский Государственный Университет

Химический факультет

Литература

1. А.К. Пикаев. Сольватированный электрон в радиационной химии. М., Наука, 1969, стр. 151.
2. Л.Т. Бугаенко, О.С. Поволоцкая. Химия высоких энергий, I, 480 (1967).
3. Б.Г. Ершов, Э. Лю, А.К. Пикаев. Химия высоких энергий, I, 544 (1967).
4. В.Н. Белевский, Л.Т. Бугаенко. Химия высоких энергий, I, 253 (1967).
5. В.Н. Белевский, Л.Т. Бугаенко. ИФХ, 39, 2958 (1965).