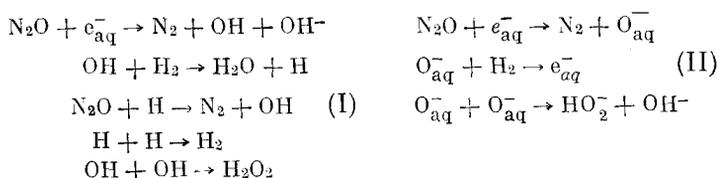


Т. А. ФРУНЗЕ, В. Н. ШУБИН

**ИМПУЛЬСНЫЙ РАДИОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ,  
НАСЫЩЕННЫХ ЗАКИСЬЮ АЗОТА И ВОДОРОДОМ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 7 VI 1971)

При изучении водных растворов, насыщенных смесью закиси азота и водорода, в поле периодического источника нами было показано (<sup>1</sup>), что предполагаемый в (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) механизм радиолиза этой системы является неполным. Этот механизм предполагает протекание следующих реакций:



Реакции (I) имеют место в нейтральной, а реакции (II) в щелочной среде. В связи с этим представляло интерес исследовать данную систему методом импульсного радиолиза со спектрофотометрической регистрацией, с целью обнаружения новых частиц, возникающих при действии излучения и принимающих участие в механизме радиолиза в этой системе.

В работе (<sup>3</sup>) показано, что протекающий в этой системе ценной процесс образования азота сильно зависит от pH среды. Выход азота, составляющий в нейтральной среде величину  $G(\text{N}_2) = 15$ , возрастает до значения  $G(\text{N}_2) = 60$  при pH 13,9. В связи с этим естественно было ожидать, что, если в процессе радиолиза образуются какие-то короткоживущие частицы, тем или иным образом связанные с протекающим цепным процессом, то выход их должен быть максимальным именно в щелочной среде. Облучение проводилось на серийном ускорителе У-12 одиночными импульсами электронов, длительностью 2,5 мсек и максимальным током в пучке 120 ма. Максимальная доза за импульс составляла 5000 рад.

Водные растворы  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  готовились на дважды перегнанной воде. Концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  составляли соответственно  $0,6 \cdot 10^{-3}$  и  $1,3 \cdot 10^{-3}$  мол/л. Для приготовления щелочных растворов использовался КОН марки х. ч. Для освобождения от кислорода готовая смесь, приготовленная в специальной бомбе, пропусклась через щелочной раствор пирирогаллола. Облучение проводилось в кварцевых спектрофотометрических кюветах.

Исследование спектральных характеристик облученного раствора действительно обнаружило образование оптически и химически активных короткоживущих продуктов радиолиза. Сопоставление с имеющимися в литературе данными по оптическим и кинетическим характеристикам короткоживущих частиц позволило провести предварительную идентификацию наблюдаемых оптически активных частиц и предположить возможный механизм их образования.

Характер наблюдаемого спектра представлен на рис. 1. Как видно, после действия импульса появляются две полосы оптического поглоще-

ния: одна в видимой области с  $\lambda_{\max}$  430 мμ и другая, расположенная в ближнем ультрафиолете с  $\lambda_{\max}$  в районе 240 мμ ( $\pm 10$  мμ). Исследование кинетических характеристик позволяет утверждать, что отмеченные полосы поглощения принадлежат двум различным частицам, поскольку время полужизни полосы с  $\lambda_{\max}$  430 мμ равно 470 мсек, тогда как у.-ф. полоса поглощения является значительно более долгоживущей и  $\tau_{1/2} = 3,2$  сек. Существуют многочисленные экспериментальные свидетельства (<sup>4-6</sup>),

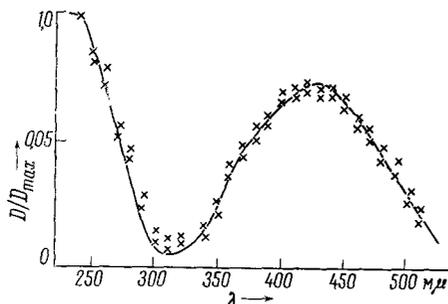


Рис. 1. Спектр оптического поглощения в интервале 240—550 мμ

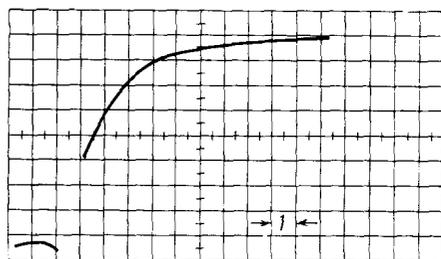


Рис. 2. Изменение оптической плотности со временем при 430 мμ (одна клетка — 1 мсек)

позволяющие с достаточным основанием считать, что частицей, ответственной за полосу поглощения с  $\lambda_{\max}$  430 мμ, является  $O_3^-$ . Последняя была уверенно идентифицирована в ряде указанных работ. Основанием для этого заключения является полное совпадение спектральных и кинетических характеристик отмеченной частицы с данными, известными из литературы. Кроме того, дополнительным аргументом здесь, помимо полного совпадения оптических характеристик (см. рис. 1), является также согласие полученных кинетических данных. Действительно, в результате многочисленных исследований было установлено, что эта частица при концентрациях  $\leq 10^{-5}$  мол/л гибнет по первому порядку с  $K = 1,3 \cdot 10^3$  сек<sup>-1</sup> (<sup>7</sup>). В полном согласии с этим нами было установлено, что кинетика гибели частицы с  $\lambda_{\max}$  430 мμ подчиняется I порядку, причем рассчитанная константа гибели оказалась равной  $(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^3$  сек<sup>-1</sup>.

Идентификация второй у.-ф. полосы менее надежна. Связано это с тем, что указанная полоса поглощения наблюдается только в сильно щелочных (pH > 11) растворах, где, согласно данным (<sup>4</sup>), в этой области могут поглощать несколько видов частиц. Спектральные характеристики ее удовлетворительно совпадают с характеристиками аналогичной полосы поглощения, приписанной в работе (<sup>6</sup>) ион-радикалу  $O_2^-$ . Однако сопоставление кинетических характеристик, полученных в этой (расчетная величина  $K = 10^4$  л/моль·сек) и ряде предыдущих работ обнаруживает явное несогласие рассчитанных констант скорости исчезновения этой частицы, несмотря на то что время жизни во всех работах наблюдалось довольно значительное и близко совпадало. Возможно, причиной этого является то, что в случае другой системы, например, вода, насыщенная кислородом, существуют несколько оптически активных частиц, поглощающих в этой области спектра, как это и отмечалось в работе (<sup>4</sup>). Показательно, что обе указанные частицы наблюдаются только в щелочных растворах.

Весьма любопытным является вопрос о путях образования наблюдавшихся частиц. Возможны только предположительные представления в этом направлении. Отсутствие в системе кислорода до облучения исключает возможность возникновения обеих обнаруженных частиц за счет взаимодействия первичных ион-радикалов  $e_{\text{гидр}}^-$  и  $O_{\text{гидр}}^-$  с кислородом. Поэтому естественно предположить, что наблюдаемые частицы возникают в процессе цепного разложения смеси  $H_2 + N_2O$ , инициируемого излуче-

нием. На это указывает характер изменения оптической плотности облученного раствора со временем (рис. 2). Как видно из рис. 2, нарастание оптического поглощения продолжается и после конца импульса в течение 4—5 мсек, что можно соотнести к времени завершения протекания цепного процесса, инициированного во время импульса (поскольку собственное время жизни много больше). Дополнительным аргументом в пользу выказанного предположения служит обнаруженный экспериментально симбатный характер изменения оптической плотности и выхода цепного процесса (измеренного в  $(^2)$  по образованию азота) в зависимости от pH системы (рис. 3).

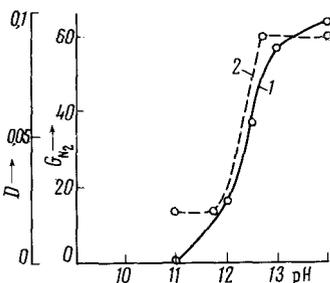


Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности при 430 м $\mu$  (1) и выхода азота (2) от pH системы

Нет сомнения, что существование обнаруженных в настоящей работе короткоживущих частиц должно быть учтено при составлении и расчетах реакционной схемы инициируемого излучением цепного процесса. Это заключение по своему смыслу совпадает со сделанным в предыдущей работе (на основании теории метода осциллирующего источника) выводом, что существующая схема исследуемого процесса является неполной и что следует расширить область реакций рекомбинаций. Эти дополнительные реакции должны обеспечивать образование частиц  $O_2^-$  и  $O_3^-$ , обнаруженных в настоящей работе. Конкретная форма процессов, обеспечивающих выполнение сформулированного условия, нуждается, несомненно, в дополнительных исследованиях. Такая работа в настоящее время проводится.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
20 V 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. А. Фрунзе, С. А. Кабакчи и др., Хим. высоких энергий, № 1, 1972.  
<sup>2</sup> F. S. Dainton, D. C. Walker, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 285, № 1402 (1965).  
<sup>3</sup> C. H. Cheek, J. V. Swinnerton, J. Phys. Chem., 68, 1429 (1964). <sup>4</sup> G. Czapski, L. M. Dorfman, J. Phys. Chem., 68, 1169 (1964). <sup>5</sup> U. D. Felix et al., J. Phys. Chem., 71, № 2 (1967). <sup>6</sup> D. Behar, G. Czapski, J. Chem., 8, 699 (1970). <sup>7</sup> Bonnie L. Gall, L. M. Dorfman, J. Am. Chem. Soc., 91, № 9 (1969).