

Е. И. МАЛЬЦЕВ, А. В. ВАННИКОВ

ИМПУЛЬСНЫЙ РАДИОЛИЗ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 8 IV 1971)

Известно, что при облучении некоторых жидкостей ⁽¹⁾, обладающих определенными физико-химическими свойствами, образуются короткоживущие восстановительные частицы — сольватированные электроны. С другой стороны, образование сольватированных электронов наблюдается при растворении в ряде жидкостей металлов. На примере гексамети́лфосфортриами́да (ГМФА) методом импульсного радиоллиза исследовались спектры короткоживущего оптического поглощения в присутствии галоидных солей щелочных металлов. В работе использовалась методика, описанная ранее ⁽²⁾. Как следует из литературных данных ⁽³⁾, при растворении в ГМФА некоторых металлов наблюдается спектр оптического поглощения сложной формы с двумя максимумами в области 800 и 2100 мμ. Поглощение с $\lambda_{\text{max}}^I = 2100$ мμ однозначно приписывается сольватированному электрону ($e_{\text{сольв}}$), тогда как природа полосы с $\lambda_{\text{max}}^{II} = 800$ мμ не установлена.

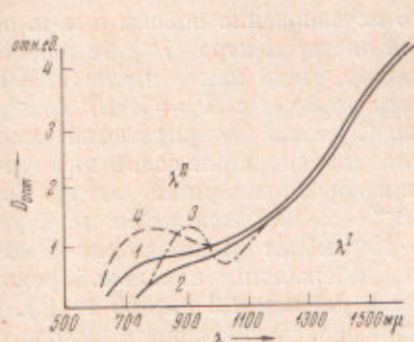


Рис. 1

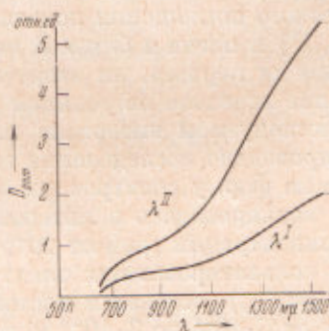


Рис. 2

Рис. 1. Спектры оптического поглощения в ГМФА. 1 — раствор NaCl 10^{-3} мол/л, импульсное облучение; 2 — раствор KCl 10^{-3} мол/л, импульсное облучение; 3 — раствор металлического K в ГМФА ⁽³⁾. $\lambda_{\text{max}} = 950$ мμ; 4 — раствор металлического Na в ГМФА ⁽³⁾. $\lambda_{\text{max}} = 750$ мμ

Рис. 2. Влияние концентрации соли на спектр поглощения $e_{\text{сольв}}^-$ (непосредственно после импульса). 1 — NaBr, $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л, 2 — NaBr, 0,3 мол/л

В вакуумированных растворах NaCl и KCl (концентрация 10^{-3} мол/л) при импульсном облучении (доза за импульс $\sim 2 \cdot 10^{17}$ эв/мл) наблюдалась короткоживущая полоса оптического поглощения (рис. 1) в интервале от 600 до 1600 мμ (верхний предел используемой спектрофотометрической установки). В растворах указанных солей одновременно с полосой поглощения $e_{\text{сольв}}$ (λ^I), максимум которой лежит в п.-к. области спектра, возникает дополнительное плечо в близкой п.-к. области (λ^{II}). Как видно из рис. 1, положение в спектре определяется катионом металла растворенной соли. В случае раствора NaCl плечо сдвинуто в коротковолновую об-

ласть по сравнению с раствором KCl. Из-за отсутствия полосы поглощения при обычном растворении этих солей в ГМФА в указанном интервале спектра и появления ее при облучении этих солей следует, что наблюдаемое поглощение, вероятно, обусловлено катионами металла и частицей, генерируемой излучением.

Наблюдаемые полосы поглощения (рис. 1, 1 и 2) хорошо согласуются с литературными данными для спектров оптического поглощения растворов соответствующих металлов ГМФА (3). Анализ кинетических кривых

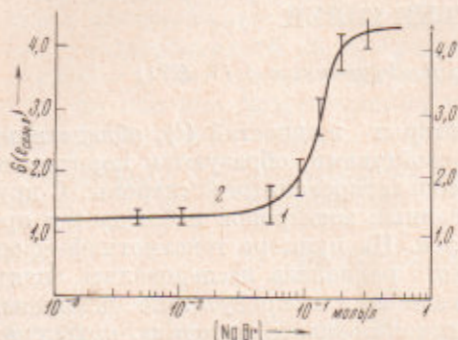


Рис. 3

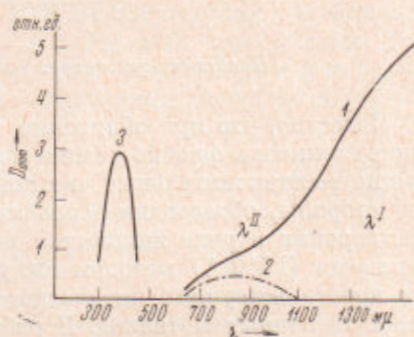


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода $e^-_{\text{сольв}}$ от концентрации растворенной соли. 1 — экспериментальные и 2 — теоретическая (рассчитанная по уравнению (3)) кривые

Рис. 4. Короткоживущее поглощение в ГМФА, NaBr, 0,2 мол/л. 1 — непосредственно после импульса; 2 — через 8 мксек после импульса; 3 — спектр короткоживущего поглощения Br_2^-

оптического поглощения показал, что исчезновение полосы в и.-к. области ($e^-_{\text{сольв}}$, λ^I) и плеча в близкой видимой части спектра (λ^{II}) не подчиняется реакции ни первого, ни второго порядка, тогда как в чистом ГМФА поглощение исчезало по реакции первого порядка с $K^I = 3 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ (4) во всем исследуемом интервале спектра. С целью интерпретации полосы λ^{II} было проведено исследование влияния концентрации солей щелочных металлов на форму спектров поглощения короткоживущих частиц. Концентрация варьировалась в интервале $10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}$ мол/л. По мере увеличения концентрации соли от 10^{-3} до $3 \cdot 10^{-2}$ мол/л радиационно-химический выход сольватированных электронов, избежавших начальной рекомбинации $G(e^-_{\text{сольв}})$, оставался постоянным и равным 1,2 на 100 эв (4). В диапазоне от $5 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ мол/л наблюдалось увеличение выхода сольватированных электронов. Суммарный выход $G(e^-_{\text{сольв}})$ определялся по антраценд-иону (4). Эффект увеличения интенсивности полос λ^I и λ^{II} при дозе $2 \cdot 10^{17}$ эв/мл для двух концентраций соли NaBr представлен на рис. 2 (непосредственно после окончания импульса). На рис. 3 приведена экспериментально полученная зависимость $G(e^-_{\text{сольв}})$ от концентрации растворенной соли. Как видно, по мере увеличения концентрации соли $G(e^-_{\text{сольв}})$ после резкого возрастания достигает предельного значения 4,2 на 100 эв, которое естественно связать с выходом начальной ионизации $G(\text{н.и.})$. Эффект увеличения выхода сольватированных электронов до значения выхода начальной ионизации, насколько нам известно, для конденсированной фазы ранее не наблюдался. Возрастание $G(e^-_{\text{сольв}})$ до $G(\text{н.и.}) = 4,2$ при концентрации NaBr 0,3 мол/л может иметь место в случае, если реакция (I) препятствует начальной рекомбинации электронов с ГМФА⁺:



Другими словами, характеристическое время реакции (I) t_I должно быть $\leq t_{\text{н.р.}}$ (время начальной рекомбинации). Используя значения подвиж-

стей, полученные в (4), при концентрации соли 0,3 мол/л из выражения

$$t_1 \leq \varepsilon(l^3 - r^3) / 4,32 \cdot 10^{-7}(\mu_+ + \mu_-), \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая постоянная, принимается равной статической диэлектрической постоянной, l — максимальное расстояние между ГМФА⁺ и Br⁻, μ_+ и μ_- — подвижности ГМФА⁺ и Br⁻, см²/в·сек, получаем величину $t_1 \leq 10^{-10}$ сек, т. е. в ГМФА $t_{н.р} > 10^{-10}$ сек, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее для кетонов (5). Влияние концентрации растворенной соли на выход сольватированных электронов отмечалось в ряде работ (6-8), однако в большинстве случаев эффект наблюдался косвенно. В настоящей работе увеличение $G(e_{\text{сольв}})$ регистрировалось непосредственно по возрастанию полосы поглощения $e_{\text{сольв}}$. Следует отметить, что интенсивность полосы λ^{II} с ростом концентрации увеличивалась вдвое, тогда как поглощение λ^I возрастало в три раза. Характеристические времена жизни полос λ^I и λ^{II} различны, т. е. через Δt (время исчезновения в системе $e_{\text{сольв}}$ с λ^I) наблюдался лишь спектр λ^{II} (рис. 4). Учитывая, что в системе имеет место реакция взаимодействия атомов брома с анионами Br⁻



следует ожидать появления поглощения Br₂⁻. Действительно, по мере увеличения концентрации NaBr одновременно с возрастанием $G(e_{\text{сольв}})$ увеличивалась интенсивность полосы поглощения, обнаруженной в у.ф. области с $\lambda_{\text{max}} = 360$ мμ (рис. 4, 3). Обнаруженный спектр совпадает со спектром, приведенным в работе (9).

Обозначим сечение реакции (I) σ_I , а реакции рекомбинации электрона с материнским ионом σ_{II} , тогда, очевидно, скорость реакции (I) равна $\sigma_I[\text{Br}^-]$. Если предположить, что вводимая соль способствует стабилизации термализованных электронов в виде $(\text{Me}^+)e^-$, то эффективная скорость реакции рекомбинации равна в общем случае $\sigma_{II} / [\text{Na}^+]^n$. Тогда увеличение выхода сольватированных электронов определяется как

$$\frac{[G(\text{н. и.}) - G(e_{\text{сольв}})] \sigma_I [\text{NaBr}]}{\sigma_{II} / [\text{NaBr}]^n + \sigma_I [\text{NaBr}]} \quad (2)$$

Таким образом, выражение для $G(e_{\text{сольв}})$ в случае двух конкурирующих процессов выражается как

$$G(e_{\text{сольв}}) = G_0(e_{\text{сольв}}) + \frac{G(\text{н. и.}) - G_0(e_{\text{сольв}})}{1 + \sigma_{II} / \sigma_I [\text{NaBr}]^{n+1}} \quad (3)$$

Совпадение экспериментально полученной зависимости $G(e_{\text{сольв}})$ от концентрации соли с кривой, построенной по выражению (3), наблюдается в том случае, если $n = 2$ (рис. 3). Отношение вероятностей σ_{II} / σ_I принимается постоянным во всем интервале концентраций и равным $1,9 \cdot 10^{-4}$. Аналогичная зависимость наблюдалась в работе (7), в которой, однако, не предполагалось наличия стабилизации $e_{\text{сольв}}$ ($n = 0$). Объяснением кубической зависимости $G(e_{\text{сольв}})$ от концентрации соли может служить тот факт, что в ГМФА, подобно воде (10) и диметоксигтану (11), возможна стабилизация электронов катионами металлов не только в виде $(\text{Me}^+)e^-$, но и как $(\text{Me}^+)e_2^-$. Наличием подобной стабилизации следует объяснить появление полосы поглощения λ^{II} , возникающей как при импульсном облучении растворов солей, так и при растворении металлов. В том и другом случае параллельно с сольватацией происходит стабилизация электронов на катионах металлов.

Авторы выражают благодарность проф. Н. А. Бах за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», 1969. ² А. В. Ваников, Е. И. Мальцев, Н. А. Бах, ДАН, 195, № 5 (1970). ³ J. M. Brooks, R. R. Dewald, J. Phys. Chem., 72, 2655 (1968). ⁴ Е. И. Мальцев, А. В. Ваников, Хим. высоких энергий, 5, № 3 (1971). ⁵ А. В. Ваников, Е. И. Мальцев, там же, 5, № 2 (1971). ⁶ S. Arai et al., J. Phys. Chem., 79, 2402 (1970). ⁷ T. Sawai, W. H. Hamill, J. Phys. Chem., 52, 3843 (1970). ⁸ J. H. Baxendale et al., Trans. Farad. Soc., 66, 1996 (1970). ⁹ B. Cercek et al., Science, 145, 43 (1964). ¹⁰ C. Copinatham et al., J. Phys. Chem., 74, № 23 (1970). ¹¹ S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Chem. Phys., 52, 5555 (1970).