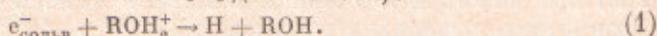


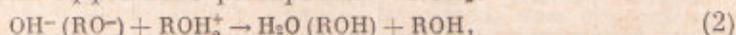
А. К. ПИКАЕВ, Г. К. СИБИРСКАЯ, Е. М. ШИРШОВ, П. Я. ГЛАЗУНОВ,
академик Викт. И. СПИЦЫН

**ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧИ И АЛКОГОЛЯТА НА ВЫХОДЫ
СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ
РАДИОЛИЗЕ МЕТИЛОВОГО И ЭТИЛОВОГО СПИРТОВ**

Известно (см., например, (1)), что выходы сольватированных электронов ($e_{\text{сольв}}^-$) в нейтральной воде примерно в 2,5—2,8 раза выше, чем в нейтральных спиртах. Одна из возможных причин этого явления состоит в том, что спирты — менее полярные вещества. Поэтому для спиртов должны быть гораздо более вероятны протекающие в «шпорах» процессы парной нейтрализации ионов: электронов и материнских положительных ионов ROH_2^+ ($\text{R} = \text{CH}_3$ для метанола и C_2H_5 для этанола):



Очевидно, введение в спирт какого-либо акцептора электронов или положительных ионов вследствие подавления этих процессов должно вызвать существенное возрастание наблюдаемого выхода $e_{\text{сольв}}^-$. Влинные акцепторы электронов на выходы $e_{\text{сольв}}^-$ в спиртах изучалось во многих работах (2—4). В настоящем сообщении приводятся результаты подробного исследования методом импульсного радиолиза зависимости выходов $e_{\text{сольв}}^-$ в метиловом и этиловом спиртах от концентраций щелочи и алкоголята. Ионы OH^- и RO^- должны эффективно реагировать с ROH_2^+ :



Подавляя тем самым реакцию (1) и увеличивая выход $e_{\text{сольв}}^-$.

Использовалось импульсное электронное излучение, генерируемое линейным ускорителем У-12. Энергия электронов была равна ~ 5 Мэв, а продолжительность импульсов $(2,2\text{—}2,3) \cdot 10^{-6}$ сек. Для регистрации короткоживущего оптического поглощения $e_{\text{сольв}}^-$ применялась сконструированная нами быстродействующая спектрофотометрическая установка. По принципу устройства и работы она сходна с описанными в (4, 5). Разрешающая способность установки $1,8 \cdot 10^{-7}$ сек, а чувствительность 0,5—1%.

Таблица 1

Влияние метилата Na и KOH на свойства $e_{\text{сольв}}^-$ в метиловом спирте

Добавка	Конц. добав-ки, мол/л	λ_{max} , мμ	k , сек ⁻¹ × 10 ⁻⁴	Добавка	Конц. добав-ки, мол/л	λ_{max} , мμ	k , сек ⁻¹ × 10 ⁻⁴
Без добавки CH_3ONa	—	640 ± 10	~3,5	KOH	0,1	650 ± 10 (°)	1,8 (°)
	0,07	—	~2,8		1,0	640 ± 10 (°)	1,5 (°); 2,0
	0,1	—	2,2		1,2	—	1,8
	0,36	—	2,3				
	0,58	—	2,2		2,0	650 ± 10	1,3
	0,72	—	2,3		2,5	—	0,87 (°)
	1,46	—	2,0				
	2,0	—	2,2		3,0	640 ± 10 (°)	0,7 (°)
	2,92	—	1,5				
	3,3	—	1,3		3,7	—	0,63 (°)
	3,6	630 ± 20	1,2				

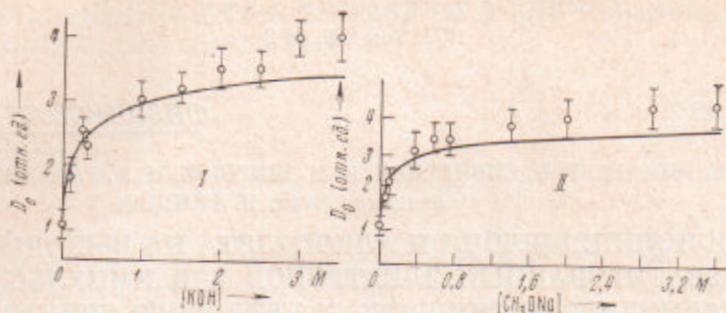


Рис. 1. Зависимость D_0 от концентрации KOH (I) и C_2H_5ONa (II) в облученном метиловом спирте. Кривые рассчитаны по уравнению (3) при $\alpha = 2$ л/моль (I) и при $\alpha = 5$ л/моль (II)

Опыты проводили с кварцевыми ячейками цилиндрической формы (объемом ~ 2 мл). Оптические окна ячеек изготовлены из кварца «Синто-сил», практически не темнеющего при облучении. Очистку спиртов и приготовление образцов производили по методике, изложенной в работе (8). Растворы алкоголята готовили внесением металлического натрия в спирт. Дозиметрию выполняли с помощью $3 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ M раствора KCNS, насыщенного кислородом. При этом использовался молярный коэффициент экстинкции $(CNS)_2^-$ при $\lambda_{max} = 475$ м μ , равный $7,3 \cdot 10^3$ л/моль \cdot см (средняя величина из литературных данных (7, 8)), и $G(OH) = 2,9$. Контроль дозы в каждой серии опытов осуществляли измерением заряда на колли-

Таблица 2
Влияние этилата Na и KOH на свойства $e_{солвь}^-$ в этиловом спирте

Добавка	Конц. добавки, мол/л	λ_{max} , м μ	k , сек $^{-1} \times 10^{-6}$	Добавка	Конц. добавки, мол/л	λ_{max} , м μ	k , сек $^{-1} \times 10^{-6}$
Без добавки C_2H_5ONa	—	700 ± 20	2,3*	C_2H_5ONa	1,4	—	1,7
	0,05	—	2,0		2,0	—	1,3
	0,11	—	2,2		2,7	—	1,2
	0,14	—	2,4	KOH	3,1	670 ± 20	0,97
	0,22	—	2,2		0,3	—	2,4
	0,6	—	1,7		1,0	720 ± 20	2,0
	1,1	—	1,6		2,0	700 ± 20	1,2

* При дозе $1,5 \cdot 10^{17}$ эв/мл за импульс; с ростом дозы k увеличивается, достигая $\sim 6 \cdot 10^6$ сек $^{-1}$ при дозе $4 \cdot 10^{17}$ эв/мл за импульс.

маторе специальным интегратором (9). Величина дозы вдоль пути регистрирующего света в ячейке обычно составляла $(1,5-4) \cdot 10^{17}$ эв/мл.

Обнаружено, что положение максимума λ_{max} полосы оптического поглощения $e_{солвь}^-$ в спиртах практически не изменяется при введении KOH или RONA в исследованном диапазоне концентраций. Соответствующие данные приведены в табл. 1 и 2. Однако при этом происходит возрастание времени жизни $e_{солвь}^-$ (табл. 1 и 2). Одновременно с ростом концентрации KOH или RONA имеет место увеличение оптической плотности D_0 растворов (определения проводили при λ_{max} полосы $e_{солвь}^-$ 650 м μ в случае C_2H_5OH и 700 м μ в случае C_2H_5OH), измеренной сразу после прохождения импульса электронов. На рис. 1, I показана зависимость D_0 (в относительных единицах) от концентрации KOH в метаноле при равных дозах за импульс, а на рис. 1, II и 2 — аналогичные зависимости для метанольных и этанольных растворов алкоголята натрия соответственно. На этих рисунках величины D_0 для спиртов, не содержащих добавок, приняты рав-

ыми 1,05. Ниже приведена зависимость D_0 от концентрации КОН в этиловом спирте (D_0 для нейтрального этанола взято равным 1,05).

[КОН], мол/л	0	0,3	1,0	2,0
D_0	1,05	2,2	2,9	3,9

В значения D_0 включены поправки, связанные с расходом $e_{\text{сольв}}^-$ во время действия импульса. Исчезновение $e_{\text{сольв}}^-$ в спиртах после подачи импульса происходит по закону первого порядка. В вычислениях поправок принято, что расход $e_{\text{сольв}}^-$ и во время импульса подчиняется этому закону.

Поскольку при равных дозах за импульс D_0 пропорционально $G(e_{\text{сольв}}^-)$, то, очевидно, введение щелочи или RONA в спирт обуславливает возрастание выхода $e_{\text{сольв}}^-$. Это возрастание, наиболее вероятно, объясняется подавлением парной нейтрализации $e_{\text{сольв}}^-$ и положительных ионов (реакции (1), (2)). В работах (3, 10) получено эмпирическое уравнение, описывающее процессы захвата электронов из «шпор» акцепторами:

$$G(e_{\text{сольв}}^-) = G(e_{\text{сольв}}^-)_0 + G(\alpha [S])^{1/2} / (1 + (\alpha [S])^{1/2}), \quad (3)$$

где $G(e_{\text{сольв}}^-)_0$ — выход $e_{\text{сольв}}^-$ в отсутствие акцептора S, $G(e_{\text{сольв}}^-)$ — выход $e_{\text{сольв}}^-$ при данной концентрации S, G — выход процесса парной нейтрализации в отсутствие S, [S] — концентрация S и α — коэффициент, характеризующий реакционную способность акцептора по отношению к электрону. Поскольку кинетика захвата электронов или положительных ионов из «шпор» должна быть одинаковой, то это уравнение, очевидно, справедливо и в случае процессов подавления парной нейтрализации акцепторами положительных ионов.

Кривые на рис. 1 и 2 рассчитаны по уравнению (3) с использованием величин $G(e_{\text{сольв}}^-)_0 = 1,05$; $G(e_{\text{сольв}}^-)_0 + G = G_0 = 4,3$ и значений α : 2 л/моль (для растворов КОН в метаноле и RONA в этаноле) и 5 л/моль (для растворов RONA в метаноле). Указанная величина G_0 взята в соответствии с выводами (2, 3). Значение $G(e_{\text{сольв}}^-)_0 = 1,05$ в нейтральных спиртах приведено в недавней работе (3), выполненной с применением ряда акцепторов электронов. Оно близко к величинам, полученным при помощи разных методов (см. (1, 2)). В то же время это значение ниже величины $G(e_{\text{сольв}}^-)_0$, найденной при использовании N_2O в качестве акцептора электронов (2, 11-14). В этом случае $G(e_{\text{сольв}}^-)$ определялся по выходу азота, являющегося продуктом реакции: $e_{\text{сольв}}^- + N_2O \rightarrow N_2 + O^-$.

Однако не исключено, что, как и в углеводородах (10), часть азота возникает не только в результате этой реакции. Отметим, что выход $e_{\text{сольв}}^-$ в 0,1 M метанольном растворе КОН, рассчитанный нами, близок к величине $G(e_{\text{сольв}}^-)$, определенной из выходов NO_2^- при γ -радиолизе растворов NO_2^- в метаноле, содержащем 0,1 мол/л КОН (15), с учетом конкуренции за $e_{\text{сольв}}^-$ между CH_3OH и NO_2^- . Кроме того, нами найдено, что для 1 M метанольного раствора КОН и насыщенного кислородом 10^{-2} M водного раствора KCNS, облученных в идентичных условиях (равные дозы, одна и та же ячейка, одинаковая геометрия опытов и т. д.), отношение величин $G \times \epsilon$ (G — выходы $e_{\text{сольв}}^-$ или $(CNS)_2^-$, ϵ — молярные коэффициенты экстинкции этих частиц в максимумах полос поглощения) равно 2,2. Поскольку значения ϵ для $e_{\text{сольв}}^-$ и $(CNS)_2^-$ равны соответственно $1,7 \cdot 10^4$ (16)

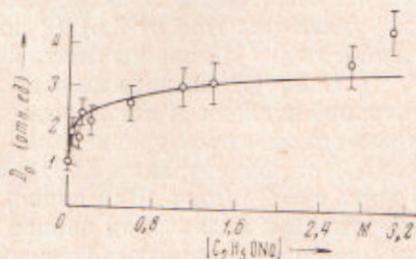


Рис. 2. Зависимость D_0 от $[C_2H_5ONa]$ в облученном этиловом спирте. Кривая рассчитана по уравнению (3) при $\alpha = 2$ л/моль, при $[C_2H_5ONa] = 3,1$ моль/л D_0 измерялось при 680 мк

и $7,3 \cdot 10^9$ л/моль·см (^{7,8}), а выход $(\text{CNS})_2^-$ 2,9, то отсюда $G(e_{\text{сольв}}^-)$ в 1 М растворе КОН в метаноле составляет 2,75. Это в пределах ошибки опыта совпадает с выходом, приведенным на рис. 1.

Когда настоящее исследование находилось в стадии завершения, появилась публикация (¹⁷), в которой также приведены некоторые данные о зависимости D_0 от концентрации щелочи и метилата натрия в метаноле. Согласно этой работе, отношение величин D_0 для нейтрального метанола и 2,65 М раствора КОН равно 1,9. Это отношение несколько меньше измеренного нами. Причины расхождения неясны. Полученные нами результаты о влиянии этилата натрия на значения D_0 в облученном этаноле близки к недавно опубликованным (¹⁸). Однако в работе (¹⁸) произвольно взято значение $G(e_{\text{сольв}}^-)$, равное 1,7.

Согласно (³), для метанола и этанола α возрастает от 1,1 до 9,6 л/моль в случае электронных акцепторов, чьи константы скорости реакций с $e_{\text{сольв}}^-$ увеличиваются от $3,6 \cdot 10^9$ до $3 \cdot 10^{10}$ л/моль·сек. Константы скорости реакций типа (1) должны иметь величины порядка $5 \cdot 10^{10}$ — 10^{11} л/моль·сек (^{19,20}). Обнаруженные нами зависимости $G(e_{\text{сольв}}^-)$ в этих спиртах от концентраций щелочи и алкоголята натрия (до $\sim 1,5$ —2 М) удовлетворительно описываются уравнением (3), если $\alpha = 2$ —5 л/моль. Зависимость $G(e_{\text{сольв}}^-)$ от концентрации КОН в этиловом спирте подчиняется уравнению (3) при $\alpha = 2$ л/моль. Как видно, акцепторы положительных ионов менее эффективны в подавлении парной нейтрализации, чем акцепторы электронов. Одно из возможных объяснений состоит в том, что положительный ион имеет структуру типа $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ \dots \text{CH}_2\text{OH}$ или $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ \dots \text{CH}_3\text{O}$. Такие ионы могут быть менее реакционноспособными относительно OH^- или CH_3O^- , чем ионы RONH_3^+ .

При высоких концентрациях щелочи или алкоголята экспериментальные значения $G(e_{\text{сольв}}^-)$ несколько выше рассчитанных по уравнению (3). Возможно, это вызвано изменением коэффициента экстинкции $e_{\text{сольв}}^-$ в концентрированных растворах. Не исключено также, что данное явление обусловлено частичной трансформацией CH_2OH (или CH_2O^-) и $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ (или $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^-$) в сольватированные электроны в этих условиях. Для окончательного выяснения причин этого явления необходимы дополнительные исследования.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», 1969. ² G. R. Freeman, Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, 14 Ser., Paris, 1969, p. 73. ³ S. J. Rzed, J. H. Fendler, J. Chem. Phys., 52, 5395 (1970). ⁴ J. P. Keene, J. Sci. Instrum., 42, 493 (1964). ⁵ В. Н. Шубин, В. А. Жигупов и др., ДАН, 174, 416 (1967). ⁶ А. К. Пикаев, Г. К. Сибирская, С. А. Кабанчик, Хим. высоких энергий, 5, № 5 (1971). ⁷ G. E. Adams, J. W. Boag, et al., Pulse Radiolysis, London—N. Y., 1967, p. 117. ⁸ J. H. Baxendale, P. L. T. Bevan, D. A. Stott, Trans. Farad. Soc., 64, 2389 (1968). ⁹ А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, «Наука», 1965, стр. 78. ¹⁰ J. M. Warman, K.-D. Asmus, R. H. Schuler, Adv. in Chem. Ser., 82, 25 (1968). ¹¹ H. Seki, M. Imamura, J. Phys. Chem., 71, 870 (1967). ¹² K. N. Jha, G. R. Freeman, J. Chem. Phys., 48, 5480 (1967). ¹³ J. C. Russell, G. R. Freeman, J. Phys. Chem., 72, 816 (1968). ¹⁴ K. Suryanarayana, N. N. Lichtin, J. Phys. Chem., 73, 1384 (1968). ¹⁵ Г. К. Сибирская, А. К. Пикаев, Хим. высоких энергий, 4, 472 (1970). ¹⁶ L. M. Dorfman, Adv. in Chem. Ser., 50, 36 (1965). ¹⁷ S. Arai, A. Kikiga, M. Imamura, J. Phys. Chem., 74, 2102 (1970). ¹⁸ J. W. Fletcher, P. J. Richards, W. A. Seddon, Canad. J. Chem., 48, 1645 (1970). ¹⁹ G. Briere, F. Gasparard, J. chim. phys., 64, 1071 (1967). ²⁰ M. Eigen, L. De Maeyer, Zs. Electrochem., 59, 986 (1956).