

Т. П. ЖЕСТКОВА, А. К. ПИКАЕВ, академик Викт. П. СПИЦЫН

ИМПУЛЬСНЫЙ РАДИОЛИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РОДАНИДА КАЛИЯ

Импульсный радиоллиз разбавленных водных растворов CNS^- изучался в работах (1-3). В них показано, что главным промежуточным продуктом является ион-радикал $(\text{CNS})_2^-$ ($\lambda_{\text{max}} = 475$ мμ; $\epsilon_{475} = 7,1 \cdot 10^3$ л/моль·см), возникающий в результате реакций



а также исследована кинетика образования и исчезновения этой частицы. С целью получения более полных сведений о механизме радиолитических превращений в рассматриваемой системе нами методом импульсного радиоллиза с оптической регистрацией короткоживущих частиц проведено исследование водных растворов KCNS в широком диапазоне концентраций (от 10^{-3} до $9 M$).

Опыты проводились на линейном ускорителе У-12, генерирующем импульсы электронов (энергия ~ 5 Мэв) длительностью $2,3 \cdot 10^{-6}$ сек. Для регистрации возникающего при облучении короткоживущего оптического поглощения использовалась быстродействующая спектрофотометрическая установка (4). Применялись кварцевые цилиндрические ячейки; длина светового пути в растворе составляла 19 мм. Методика облучения и дозиметрии была аналогична описанной ранее (4). Поглощенная доза за импульс была равна ~ 5 крад. Употреблялся KCNS марки ч.д.а., дважды перекристаллизованный из бидистиллата.

Растворы готовились на бидистиллированной воде и имели величину рН $\sim 5,7$. Образцы насыщались кислородом или аргоном. Газы предварительно очищались пропусканием их через систему ловушек, содержащих жидкий азот, концентрированную серную кислоту и бидистиллат.

В подтверждение предыдущих данных (1-3) найдено, что в растворах, насыщенных кислородом, возникает короткоживущее оптическое поглощение с $\lambda_{\text{max}} = 475$ мμ, принадлежащее ион-радикалу $(\text{CNS})_2^-$. Положение максимума этой полосы, как было обнаружено, не зависит от концентрации раствора в исследованном диапазоне ($10^{-3} - 9 M$). На рис. 1 в качестве примера показаны оптические спектры поглощения $(\text{CNS})_2^-$ в 10^{-3} и $5 M$ растворах KCNS , насыщенных кислородом. Однако величина оптической плотности D_0 растворов сразу после прохождения импульса (опыты проводились при 475 мμ) в идентичных условиях облучения (равные токи в импульсе, одинаковая геометрия опытов и т. п.), как оказалось, зависит от концентрации (см. рис. 2, кривая 1).

В деаэрированных растворах при $[\text{CNS}^-] < 1 M$, кроме поглощения $(\text{CNS})_2^-$, наблюдается также поглощение гидратированного электрона (e_{aq}^-) с $\lambda_{\text{max}} = 720$ мμ. При $[\text{CNS}^-] \geq 1 M$ поглощение e_{aq}^- отсутствует. Этот эффект иллюстрируется кривой 2 рис. 2, на котором приведена зависимость D_0 облученных растворов при 720 мμ и равных дозах за импульс от концентрации KCNS .

Наблюдавшуюся зависимость D_0 для ион-радикалов $(\text{CNS})_2^-$ от концентрации раствора в присутствии кислорода можно объяснить следующим образом. В наших условиях при $[\text{CNS}^-] \leq 1 M$ D_0 , очевидно, пропорцио-

нально выходу $(\text{CNS})_2^-$. Так как ионы CNS^- являются эффективными акцепторами радикалов OH , то возрастание D_0 вызвано подавлением реакции



протекающей в «шпорах». Для нейтральной среды в отсутствие акцепторов G_{OH} и $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ равны соответственно 2,8—2,9 и 0,7^(5, 6). Тогда при полном подавлении реакции (3) в «шпорах» $G[(\text{CNS})_2^-]$ должен быть равен 4,2—4,3 иона на 100 эв. Если в соответствии с данными работы (1) принять, что для 10^{-3} M раствора KCNS $G[(\text{CNS})_2^-] = G_{\text{OH}} = 2,9$, то выход этих ион-радикалов, равный $\sim 4,3$, как видно из рис. 2, достигается в 2 M растворе роданида. Отметим, что подавление ионами CNS^- реакции:



которая, как обычно принимается (7), также протекает в «шпорах», не должно оказывать влияния на выход $(\text{CNS})_2^-$, поскольку возникающий в «шпоре» радикал CNS сразу же взаимодействует с e_{aq}^- .

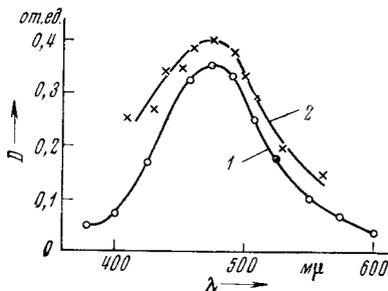


Рис. 1. Оптические спектры поглощения ион-радикала $(\text{CNS})_2^-$ в 10^{-3} (1) и 5 M (2) растворах KCNS , насыщенных кислородом

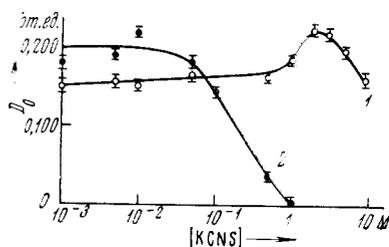
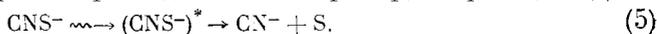


Рис. 2. Зависимость D_0 при длинах волн 475 (1) и 720 μm (2) от концентрации KCNS соответственно в насыщенных кислородом и деаэрированных растворах

Падение D_0 при $[\text{CNS}^-] > 2 \text{ M}$ обусловлено, наиболее вероятно, снижением G_{OH} и $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ вследствие уменьшения электронной доли воды. По видимому, прямое действие ионизирующего излучения на роданид-ион не приводит к возникновению CNS , а значит, и $(\text{CNS})_2^-$. Не исключено, что в этом случае более вероятен распад CNS^- . Например, по реакции (8)



В пользу высказанного предположения свидетельствует следующая приближенная оценка. Значения D_0 , приведенные на рис. 2 (кривая 1), получены при одинаковых токах в импульсе. Однако толщина облучаемого слоя жидкости в наших опытах была в 1,5—2 раза меньше пробега электронов. Учитывая увеличение удельного веса растворов с ростом концентрации KCNS , при $[\text{KCNS}] \geq 2 \text{ M}$ это должно привести к заметному повышению дозы за импульс при равных токах в импульсе. Соответствующие поправки были сделаны, исходя из допущения, что доза в первом приближении пропорциональна удельному весу раствора. Кроме того, было принято, что G_{OH} и $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ для концентрированных растворов пропорциональны электронной доле воды $E_{\text{H}_2\text{O}}$. Тогда, если сделанное выше предположение правильно, в этих растворах при условии полного подавления реакции (3)

$$G[(\text{CNS})_2^-] = (G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2})E_{\text{H}_2\text{O}}; \quad D_0' = D_{\text{max}}E_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (6)$$

где D_0' — начальная оптическая плотность при 475 μm и D_{max} — начальная оптическая плотность, соответствующая полному захвату радикалов OH

в объеме раствора и в «шпоре». Очевидно, $D_{\max}/D_0 = (G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2})/G_{\text{OH}}$, где D_0 — начальная оптическая плотность при 475 мμ для разбавленных растворов, для которых захватом радикалов OH из «шпор» можно пренебречь. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Как видно, рассчитанные значения D_0 близки к экспериментальным.

Т а б л и ц а 1

Результаты расчетов D_0' *

[KCNS], M	Уд. вес раствора, г/см ³	$E_{\text{H}_2\text{O}}$	D_0'	
			найдено	вычислено
2	1,09	0,84	1,33	1,23
3	1,13	0,77	1,29	1,13
5	1,22	0,63	1,06	0,93
9	1,38	0,40	0,7	0,59

* Принято, что $D_0 = 1$, тогда $D_{\max} = 1,47$.

В деаэрированных растворах при $[\text{CNS}^-] < 1 M$ наблюдается оптическое поглощение e_{aq}^- (см. рис. 2, 2). В растворах большей концентрации оно отсутствует. Можно принять, что это вызвано взаимодействием e_{aq}^- с ионами CNS^- . Было обнаружено, что при $[\text{CNS}^-] < 1 M$ спад поглощения e_{aq}^- (измерения проводились при 700—720 мμ) происходит в процессе псевдопервого порядка, причем скорость спада возрастает при увеличении концентрации CNS^- . Найденные значения констант скорости $k_{\text{набл}}$ этого процесса при различных концентрациях роданида приведены ниже

[KCNS], M	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
$k_{\text{набл}}, 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$	5,3	5,7	6,3	8,9	11,8

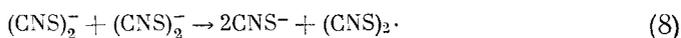
Очевидно, помимо реакции e_{aq}^- с CNS^- , в спад поглощения гидратированного электрона вносят вклад реакции с ионами H^+ , перекисью водорода, атомами H, ион-радикалами $(\text{CNS})_2^-$, водой, возможными примесями и т. п. Объединим эти процессы термином реакция e_{aq}^- с матрицей. Тогда

$$k_{\text{набл}} = k' + k[\text{CNS}^-], \quad (7)$$

где k' — константа скорости реакции e_{aq}^- с матрицей и k — константа скорости реакции e_{aq}^- с CNS^- . Расчеты по уравнению (7) с использованием измеренных значений $k_{\text{набл}}$ дали величину $k = 7 \cdot 10^6$ л/моль·сек ($\pm 40\%$).

В разбавленных растворах исчезновение оптического поглощения $(\text{CNS})_2^-$ происходит в процессе второго порядка. Однако в концентрированных растворах имеет место отклонение кинетики этого процесса от закона второго порядка. Данное явление иллюстрируется рис. 3, на котором в качестве примера показаны линейные анаморфозы второго порядка для 10^{-3} и $1 M$ растворов KCNS. На рис. 4 приведена зависимость найденных констант скорости $k_{\text{набл}}$ рассматриваемого процесса от концентрации раствора. Эти константы в случае концентрированных растворов вычислялись по начальным участкам кривых типа приведенных на рис. 3, где зависимость $1/D$ от t имеет линейный характер. Кроме того, для разбавленных деаэрированных растворов, в которых на поглощение $(\text{CNS})_2^-$ при 475 мμ накладывается в некоторой степени поглощение e_{aq}^- , константы рассчитывались при $t \geq 10^{-5}$ сек., когда e_{aq}^- полностью исчезали.

Очевидно, главной реакцией, в результате которой исчезают ион-радикалы $(\text{CNS})_2^-$, является их рекомбинация



Общеизвестно, что в случае реакции двух анионов логарифм константы скорости должен быть пропорционален $\mu^{1/2}/(1 + \mu^{1/2})$ (где μ — ионная сила раствора), причем наклон прямой, характеризующей эту зависимость, должен быть равен +1,02. Рассчитанная соответствующая зависимость для растворов, насыщенных кислородом, представлена на рис. 4 пунктирной линией. Как видно, для этих растворов при $[\text{CNS}^-] \leq 0,5 M$ экспериментальные значения констант близки к величинам, вычисленным с эффектом ионной силы. На основании этих данных можно заключить, что

$2k_{10} = 2,4 \cdot 10^9$ л/моль·сек ($\pm 15\%$) при $\mu = 0$. Эта величина близка к измеренным ранее (^{1, 3}).

Для деаэрированных растворов при $[\text{CNS}^-] < 2 \text{ M}$ константы скорости исчезновения $(\text{CNS})_2^-$ заметно выше, чем для растворов, насыщенных кислородом. Не исключено, что это вызвано исчезновением $(\text{CNS})_2^-$ в этих растворах не только в реакции (10), но также и в других процессах. Такими процессами могут быть реакции $(\text{CNS})_2^-$ с e_{aq}^- и продуктом взаимодей-

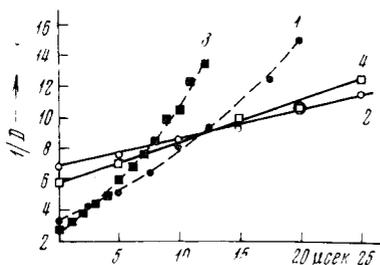


Рис. 3

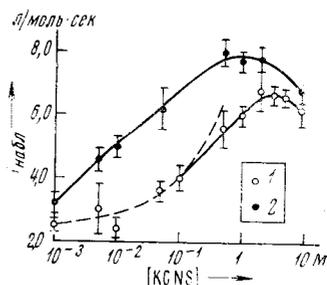


Рис. 4

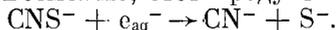
Рис. 3. Зависимость $1/D$ (D — оптическая плотность раствора при 475 мμ) от времени t : 1 — 10^{-3} M раствор KCNS , насыщенный кислородом; 2 — 1 M раствор KCNS , насыщенный кислородом; 3 — деаэрированный 10^{-3} M раствор KCNS ; 4 — деаэрированный 1 M раствор KCNS

Рис. 4. Зависимость измеренных констант скорости исчезновения от концентрации роданида в насыщенных кислородом (1) и деаэрированных (2) растворах. Пунктир — теоретическая зависимость константы для растворов, насыщенных кислородом, от ионной силы

ствия между CNS^- и e_{aq}^- (обозначим последний буквой X). Из рис. 2 видно, что e_{aq}^- полностью реагируют с CNS^- при $[\text{CNS}^-] \geq 1 \text{ M}$.

Отсюда можно принять, что в этих условиях первый из указанных дополнительных процессов не имеет места. Тогда становится возможным приблизительно оценить константу скорости реакции между $(\text{CNS})_2^-$ и X. Эта оценка производилась способом, использованным в работе (¹) для нахождения константы скорости реакции $(\text{CNS})_2^-$ с HO_2 . В расчетах было принято, что значения $2k_{10}$ в 1 M деаэрированном растворе KCNS равно $6 \cdot 10^9$ л/моль·сек (т. е. значению этой константы для 1 M раствора, насыщенного кислородом), а отношение $G[(\text{CNS})_2^-] / G(X) = G_{\text{OH}} / G_{e_{\text{aq}}^-}$ составляет 1,4 в соответствии с выводами, сделанными при обсуждении зависимости выхода $(\text{CNS})_2^-$ от концентрации роданида в растворе. Было найдено, что константа скорости реакции между $(\text{CNS})_2^-$ и X равна примерно $2,7 \cdot 10^9$ л/моль·сек.

Пока не представляется возможным сделать однозначное заключение о природе продукта X. Возможно, этот продукт — ион-радикал S^- :



При $[\text{CNS}^-] > 2 \text{ M}$ константы скорости исчезновения $(\text{CNS})_2^-$ несколько уменьшаются. Это уменьшение, вероятно, обусловлено увеличением вязкости растворов при переходе к высоким концентрациям роданида.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. E. Adams, J. W. Boag et al., Pulse Radiolysis, London — N. Y., 1965, p. 117.
- ² J. H. Baxendale, P. L. T. Bevan, D. A. Stott, Trans. Farad. Soc., 64, 2389 (1968).
- ³ J. H. Baxendale, D. A. Stott, Chem. Commun., № 14, 699 (1967).
- ⁴ А. К. Пикаев, Г. К. Сибирская и др., ДАН, 200, 383 (1971).
- ⁵ А. О. Аллен, Радиационная химия воды и водных растворов, М., 1963.
- ⁶ В. Н. J. Bielski, A. O. Allen, Intern. J. Rad. Phys. Chem., 1, 153 (1969).
- ⁷ E. Hayon, Radiation Chemistry of Aqueous Systems, Jerusalem, 1968, p. 157.
- ⁸ М. В. Владимирова, И. А. Куликов, Химия высоких энергий, 5, 432 (1971).