

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ИМПУЛЬСНЫЙ РАДИОЛИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В работах (¹⁻³) методом импульсного радиоллиза показано, что при облучении водных растворов азотной кислоты образуется радикал NO_3 . По данным этих работ, возникновение его происходит в результате реакций радикалов OH (косвенное действие ионизирующего излучения):



или



Протекание реакции (1) постулировалось также в работе (⁴), посвященной изучению импульсного фотоллиза кислых водных растворов нитрата Ce(IV) . Согласно (³), источником NO_3 является также прямое действие излучения на нитрат-ион. Однако в цитированных работах приводятся противоречивые данные о кинетике исчезновения NO_3 . В статье (²) утверждается, что этот процесс является реакцией первого порядка. В (³) отмечается, что порядок исчезновения NO_3 зависит от концентрации раствора. При низких концентрациях кислоты исчезновение происходит в реакции первого порядка, при высоких концентрациях — в реакции второго порядка, а при промежуточных концентрациях процесс имеет смешанный первый и второй порядок. Выяснение причин этого противоречия было целью настоящей работы. В ней, кроме того, расширен диапазон исследованных концентраций азотной кислоты в растворе до 20 М и измерены абсолютные константы скорости реакций NO_3 с рядом растворенных веществ.

Источником импульсного электронного излучения служил линейный ускоритель У-12. Длительность импульсов была равна 2,3 мсек. Оптическое поглощение образующихся при радиоллизе радикалов NO_3 измерялось с помощью быстродействующей спектрофотометрической установки, описанной ранее в (⁵), где приведена и методика облучения. С целью повышения чувствительности установки применялось трехкратное прохождение света через ячейку с исследуемым раствором. Длина оптического слоя составляла 8–8,5 см. Использовалась свежеперегнанная азотная кислота. Перед облучением через нее барботировался аргон для удаления окислов азота.

Было найдено, что в изученном диапазоне концентраций азотной кислоты (от 0,1 до 20 М) главным короткоживущим продуктом радиоллиза, поглощающим свет в видимой области спектра, является радикал NO_3 . При этом положение и форма его оптического спектра не зависят от концентрации азотной кислоты в указанном диапазоне. Полученные нами спектры (λ_{max} 600, 640 и 675 мμ; плечо в области 550 мμ) совпадают с описанными в литературе (^{1-4, 6-10}). Отметим, что при $[\text{HNO}_3] \leq 10$ М в спектре проявляется также максимум в у.-ф. области (при ~340–360 мμ). Это наблюдение согласуется с выводом работы (⁴).

На рис. 1 показана обнаруженная нами зависимость оптической плотности D_0 растворов при λ 600 мμ сразу после прохождения импульса электронов (при равных дозах за импульс) от концентрации азотной кислоты. В измеренные величины оптической плотности была внесена поправка, учитывающая увеличение дозы при повышении удельного веса растворов (толщина облучаемого слоя раствора была меньше максимального пробега электронов). Было принято, что доза пропорциональна удельному весу раствора. Как видно из рис. 1, с ростом концентрации раствора D_0 сначала резко увеличивается, достигая максимального значения примерно для 5 *M* раствора; затем имеет место заметное уменьшение начальной оптической плотности. Можно дать следующее объяснение этой зависимости. При повышении концентрации кислоты все большая часть радикалов OH , возникающих при разложении воды, принимает участие в реакциях (1) или (2). Увеличение концентрации раствора приводит, кроме того, к возрастанию D_0 , а значит, и $G_{(\text{NO}_3)}$ за счет прямого действия излучения на NO_3^- или HNO_3 . Согласно (3), прямое действие излучения на NO_3^- в растворах азотной кислоты характеризуется реакциями:



Отсюда

$$G_{(\text{NO}_3)} = G_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} + 2G_{\text{NO}_3/\text{NO}_3^-}, \quad (6)$$

где G_{OH} — выход радикалов OH при радиолизе воды, $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и $f_{\text{NO}_3^-}$ — электронные доли воды и NO_3^- , G_{NO_3} — выход NO_3 в результате прямого действия излучения на NO_3^- . Отметим, что первый член правой части уравнения (6) есть выход NO_3 за счет косвенного действия излучения (реакции (1) или (2)). Оценка показывает, что при любом значении G_{NO_3} выход NO_3 должен возрастать при увеличении концентрации раствора. Для интерпретации уменьшения $G_{(\text{NO}_3)}$ при концентрациях кислоты выше 5–8 *M* необходимо принять, что в этих условиях значительная часть кислоты находится в недиссоциированной форме. В этом случае прямое действие излучения на HNO_3 представляет собой процесс



Такой механизм разложения азотной кислоты постулировался ранее в работе (11) при исследовании флеш-фотолиза паров HNO_3 . Как видно, прямое действие излучения на HNO_3 приводит к образованию только одного радикала NO_3 на каждую молекулу HNO_3 , разложившуюся в процессе (7).

В пользу протекания процесса (7) в высококонцентрированных растворах HNO_3 свидетельствует образование NO_2 при радиолизе таких растворов. В оптическом спектре поглощения 15 *M* раствора HNO_3 сразу после прохождения электронного импульса, кроме пиков NO_3 в видимой области, отчетливо наблюдается перегиб при ~ 400 мμ. Для сравнительно разбавленных растворов (например, для 3 *M* раствора) при этой длине волны находится минимум. В случае 15 *M* раствора минимум лежит при ~ 450 мμ. Согласно (2, 3, 12–14), при этих длинах волн находится максимум полосы поглощения радикала NO_2 . Кроме того, скорость исчезновения частицы, ответственной за рассматриваемое поглощение, существенно отличается от скорости исчезновения радикала NO_3 . NO_2 в кислой среде значительно более стабилен, чем NO_3 . По данным (3, 13), NO_2 в нейтральных растворах исчезает в реакции второго порядка с константой скорости $(1,5\text{--}3,8) \cdot 10^7$ л/моль·сек. В сильноокислой среде устойчивость NO_2 существенно повышается.

К сожалению, отсутствие точных данных о молярном коэффициенте экстинкции NO_3 не позволяет сделать каких-либо количественных выводов о механизме радиолиза концентрированных растворов HNO_3 . Можно сделать лишь приблизительный расчет G_{NO_3} . В соответствии с оценкой, проведенной в ⁽³⁾, примем, что $\epsilon_{640}=300$ л/моль·см. По нашим данным, $\epsilon_{600}/\epsilon_{640}$ составляет примерно 0,95. Тогда $\epsilon_{600}=285$ л/моль·см. Использование этого значения ϵ_{600} дает максимальную величину выхода NO_3 (для 5–8 М растворов HNO_3), равную ~10 радикалам на 100 эв. Тогда расчет по уравнению (6) приводит к $G_{\text{NO}_3}\approx 12\text{--}15$ радикалов на 100 эв (принято, что $G_{\text{OH}}=2,9$ радикала на 100 эв). Литературные значения выхода прямого разложения нитрат-иона колеблются в диапазоне от 8 до 17 ионов

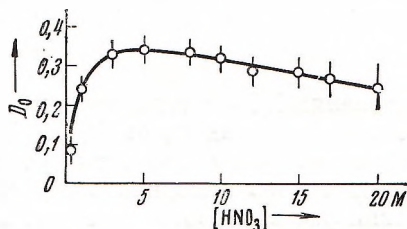


Рис. 1

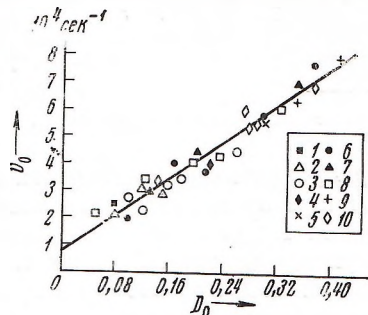


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной оптической плотности D_0 водных растворов HNO_3 при 600 мμ от концентрации раствора (доза за импульс 12 крад)

Рис. 2. Зависимость v_0 от D_0 (λ 600 мμ) для 0,2 (1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4), 3 (5), 5 (6), 8 (7), 10 (8), 12 (9) и 15 М (10) водных растворов HNO_3

на 100 эв ^(3, 15). Отметим, что в проведенном рассмотрении термин «прямое действие» может включать не только непосредственное взаимодействие излучения с NO_3^- или HNO_3 , но также реакции последних с «возбужденной водой», электронами недовозбуждения и т. п.

Скорость исчезновения NO_3 зависит от концентрации раствора и дозы за импульс, т. е. от начальной концентрации этого радикала. По этой причине кривые исчезновения NO_3 были обработаны методом нормированных концентраций ^(16, 17), в котором константы скорости реакций первого и второго порядков находятся путем графического решения уравнения

$$-\frac{d}{dt}\left(\frac{D}{D_0}\right)\Big|_{t=0} = k_1 + k_{\text{эфф}} \frac{D_0}{\epsilon l}, \quad (8)$$

где D_0 — начальная оптическая плотность (т. е. плотность при $t=0$), D — оптическая плотность в момент времени t , k_1 — константа скорости реакции первого порядка, $k_{\text{эфф}}$ — эффективная константа скорости реакций второго порядка.

На рис. 2 приведена зависимость $v_0 = -\frac{d}{dt}(D/D_0)\Big|_{t=0}$ от D_0 (λ 600 мμ)

для растворов HNO_3 различной концентрации. Видно, что независимо от концентрации все точки ложатся на одну прямую. Отсюда найдено, что $k_1=8\cdot 10^3$ сек⁻¹ ($\pm 20\%$) и $2k_{\text{II}}/\epsilon=1,3\cdot 10^6$ см/сек ($\pm 20\%$). Если в соответствии с изложенным выше принять, что $\epsilon_{600}=285$ л/моль·см, то $2k_{\text{II}}=3,7\cdot 10^8$ л/моль·см. Наиболее вероятно, что процессами первого и второго порядков являются соответственно реакции



Константы k скорости реакций NO_3 с растворенными веществами (S) в водных растворах HNO_3 при комнатной температуре *

S	$[\text{S}],$ 10^{-2} M	$[\text{HNO}_3],$ M	$k \cdot 10^{-6}$ л/моль · сек	S	$[\text{S}],$ 10^{-2} M	$[\text{HNO}_3],$ M	$k \cdot 10^{-6}$ л/моль · сек
Ce (III)	1	2	1,3	CH_3OH	2,5	4	1,3
	5	2	1,7		2,5	5	1,2
	5	5	1,5		2,5	5	2,2
Fe (II)	1	1	8,8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Изопропанол Этиленгликоль Глицерин	2,5	5	2,3
	0,1	2	8,0		2,5	5	1,6
	0,5	2	9,6		2,5	5	1,8
	1	2	12		2,5	5	1,8

* Точность измерения констант $\pm 20\%$.

Очевидно, зависимостью скорости исчезновения NO_3 от его начальной концентрации и объясняется противоречие в результатах работ (², ³).

В табл. 1 приведены измеренные нами константы скорости реакций NO_3 с рядом веществ. Во всех случаях константы находились по спаду поглощения NO_3 при 600 мμ в присутствии растворенного вещества. В величины констант вносилась поправка на исчезновение NO_3 без растворенного вещества. Константы скорости реакций NO_3 с Ce(III), метиловым, этиловым и изопропиловым спиртами в несколько иных экспериментальных условиях определялись также ранее (², ⁴, ⁶, ⁷). Как правило, найденные нами константы близки к приведенным в этих работах. Исключение составляет константа скорости реакции NO_3 с Ce(III). Полученная нами величина совпадает со значением в (⁶, ⁷), но гораздо выше измеренного в работе (⁴). Причина этого состоит во влиянии кислотности на формы существования радикала NO_3 и иона Ce(III). Нами и в работах (⁶, ⁷) константа определялась в значительно более кислой среде, чем в работе (⁴).

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Daniels, J. Phys. Chem., **70**, 3022 (1966). ² R. K. Broskiewicz, Intern. J. Appl. Rad. Isotopes, **18**, 25 (1967). ³ M. Daniels, J. Phys. Chem., **73**, 3710 (1969). ⁴ L. Dogliotti, E. Hayon, J. Phys. Chem., **71**, 3802 (1969). ⁵ A. K. Лукаев, Г. К. Сибирская и др., ДАН, **200**, 383 (1971). ⁶ G. Schott, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1841 (1958). ⁷ T. W. Martin, A. Henshall, R. C. Gross, J. Am. Chem. Soc., **85**, 113 (1963). ⁸ T. W. Martin, A. Henshall, R. C. Gross, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2595 (1964). ⁹ L. Dogliotti, E. Hayon, J. Phys. Chem., **71**, 2511 (1967). ¹⁰ О. Ф. Ходжаев, Б. Г. Ершов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 91. ¹¹ D. Husain, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A, **273**, 165 (1963). ¹² G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael, Trans. Farad. Soc., **61**, 1674 (1965). ¹³ M. Ottolenghi, J. Rabani, J. Phys. Chem., **72**, 593 (1968). ¹⁴ M. Grätzel, A. Henglein et al., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **73**, 646 (1969). ¹⁵ M. Daniels, Adv. Chem. Ser., **81**, 158 (1968). ¹⁶ T. E. Pernikova, S. A. Kabakchi et al., Radiation Effects, **5**, 133 (1970). ¹⁷ A. K. Pikaev, T. P. Zhestkova, G. K. Sibirskaya, J. Phys. Chem., **76**, 3765 (1972).