

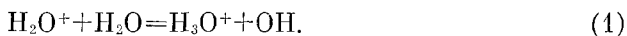
С. А. КАБАКЧИ, А. А. ЗАНСОХОВА, А. К. ШКАЕВ

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ВЫХОДЫ Cl_2^-
ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

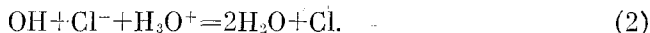
(Представлено академиком В. И. Спицыным 30 XII 1974)

Радиолизу нейтральных водных растворов хлоридов посвящен ряд работ (¹⁻⁶). Основным вопросом, обсуждавшимся в них, является механизм образования частицы Cl_2^- . Предположены два принципиально различных механизма.

I. Эта частица образуется через реакцию иона Cl^- с радикалами OH , возникающими в результате быстрого процесса



В работе (²) постулировано, что предшественником Cl_2^- является атом хлора, образующийся в «ипорах» за счет реакции



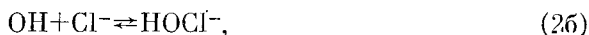
В работе (³), однако, было показано, что Cl_2^- возникает в объеме раствора. Предположено, что атом Cl образуется в результате реакции возбужденных ионов Cl^- с OH



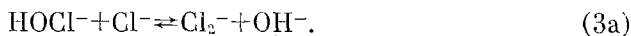
Вслед за реакцией (2) (или 2a) следует быстрый процесс



В работе (⁴) предшественником Cl_2^- считается частица HOCl^- , возникающая в объеме раствора



которая реагирует далее с ионом Cl^- , давая Cl_2^-



II. Cl_2^- возникает через реакцию иона Cl^- с «дыркой» (⁵)



Далее следует реакция (3).

В механизме I все реакции, кроме (1), рассматриваются как диффузионно-контролируемые; стадией, лимитирующей скорость, считаются реакции (2), (2a) и (2б). В механизме II принимается, что реакция электронного переноса (2в) протекает либо в результате миграции заряда в зоне проводимости, либо она носит прыжковый характер. Стадией, лимитирующей скорость, является реакция (3).

Для обоих механизмов зависимость $G(\text{Cl}_2^-)$ от концентрации хлорида может быть описана общим уравнением

$$\frac{1}{G(\text{Cl}_2^-)} = \frac{1}{G_0} + \frac{1}{G_0} a \frac{1}{[\text{Cl}^-]}. \quad (4)$$

Здесь G_0 — выход предшественников Cl_2^- и a — коэффициент, характеризующий эффективность образования Cl_2^- . В случае механизма I $G_0 = G_{\text{OH}}$, a равно отношению эффективной константы взаимодействия радикала OH с \bar{e}_{aq} , H_2O_2 , H и т. д. к константе скорости реакции (2) (или 2а, 2б), умноженному на эффективную концентрацию радикалов. Для механизма II $G_0 = G_{\text{H}_2\text{O}^+}$ и $a = k_1[\text{H}_2\text{O}]/k_{2b}$. Поэтому отдать предпочтение тому или иному механизму только исходя из вида зависимости $G(\text{Cl}_2^-)$ от концентрации Cl^- не представляется возможным. По нашему мнению, сделать это можно на основании данных по образованию Cl_2^- при радиолизе растворов различных хлоридов щелочных металлов. Известно (^{7, 8}), что катионы щелочных металлов заметно влияют на структуру жидкой воды. Ионы K^+ , Rb^+ и Cs^+ оказывают разрыхляющее действие, в то время как ионы Na^+ и Li^+ — структурирующее. При введении ионов в воду существенно меняется время релаксации молекул воды в поле структуры воды, энергия активации выхода молекул воды из первой гидратной оболочки и система водородных связей. В то же время макрохарактеристики — вязкость, коэффициент диффузии растворенных веществ — меняются незначительно. Принимая это во внимание, можно предположить, что на образовании Cl_2^- по механизму I изменение структуры воды должно оказывать очень малое действие, поскольку все реакции, ведущие к образованию Cl_2^- , диффузионно-контролируемые. Зависимость $G(\text{Cl}_2^-)$ от $[\text{Cl}^-]$ при радиолизе растворов хлоридов разных щелочных металлов должна быть одной и той же. В случае же механизма II изменение структуры воды должно оказывать существенное влияние на вероятность электронного переноса от Cl^- к положительной «дырке» (реакция (2в)), поскольку эта вероятность будет зависеть от состояния системы водородных связей вокруг иона Cl^- . Это должно привести к тому, что эффективность образования Cl_2^- , т. е. коэффициент a в уравнении (4), будет неодинаковым для различных катионов (при прочих равных условиях).

В настоящей работе нами предпринято изучение выходов образования Cl_2^- при импульсном радиолизе хлоридов калия, рубидия и цезия в водных растворах, насыщенных воздухом. Калий, рубидий и цезий были выбраны потому, что все они обладают разрыхляющим действием (эффект увеличивается в ряду $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$) и имеют такое же число гидратации, как и ион Cl^- (⁸).

Эксперименты проводились на установке импульсного радиолиза ИФХ АН СССР (⁹). Для приготовления растворов использовались соли KCl , RbCl и CsCl марки ос.ч., дополнительно очищенные двукратной перекристаллизацией из бидистиллата. Дозиметрия проводилась двумя методами: измерением оптического поглощения при 475 нм, возникающего под действием импульса электронов на $5 \cdot 10^3 \text{ M}$ водный раствор KCNS ($G_{\text{OH}} = 2,9$, $\epsilon_{475} = 7,3 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$) и измерением оптического поглощения \bar{e}_{aq} при 720 нм, возникающего под действием импульса излучения в деаэрированной воде ($G_{\bar{e}_{\text{aq}}} = 2,8$, $\epsilon_{720} = 1,84 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$). Выход $G(\text{Cl}_2^-)$ находился из измерений оптического поглощения при 340 нм ($\epsilon_{340} = 1,25 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ (²)). Ошибка определения выхода не превышала 10% от измеряемой величины.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1. На этом рисунке нанесена зависимость $G(\text{Cl}_2^-)$ от концентрации хлорида в координатах $1/G(\text{Cl}_2^-) - 1/[\text{Cl}^-]$. Из рисунка видно, что концентрационная зависимость выхода Cl_2^- для всех хлоридов хорошо описывается уравнением (4) в полном соответствии с известными ранее данными (^{2, 5}). Для всех хлоридов отсекающая по ординате, представляющая собой величину, обратную выходу предшественников Cl_2^- , равна $0,26 \pm 0,02$. Отсюда $G_0 = 3,85 \pm 0,23$. Это значение не отличается от аналогичной величины, найденной при импульсном радиолизе растворов NaCl (²). Наклон прямых a , характеризующий эффективность образования Cl_2^- , неодинаков и равен 0,9, 1,8 и 2,6 моль/л для KCl , RbCl и CsCl соответственно.

Таким образом, наличие влияния катиона на эффективность образования Cl_2^- говорит в пользу механизма II. Однако маловероятно, чтобы «дырка» как таковая принимала участие в химических реакциях с растворенным веществом, поскольку в жидкой воде она должна иметь очень малое время жизни (порядка 10^{-13} сек. ⁽¹⁰⁾). Можно, тем не менее, предположить, что в результате взаимодействия «дырки» с водой образуется

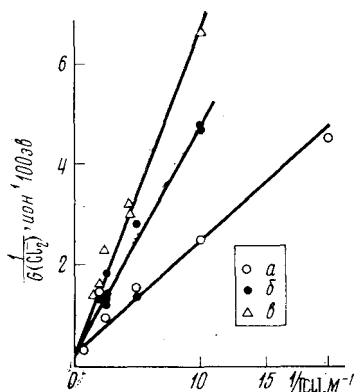


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода Cl_2^- от концентрации хлорида. *a* — хлористый калий, *b* — хлористый рубидий, *c* — хлористый цезий

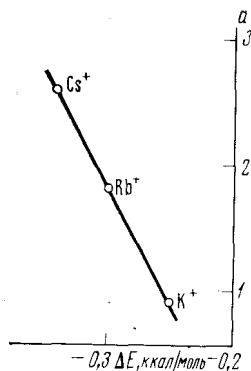
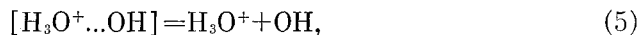


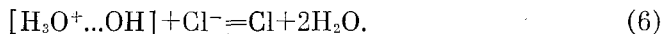
Рис. 2

Рис. 2. Связь между коэффициентом наклона *a* и энергией активации выхода воды из первой гидратной оболочки ионов для различных хлоридов

относительно долгоживущий комплекс $[\text{H}_3\text{O}^+\dots\text{OH}]$ из иона водорода и радикала OH , связанных водородной связью. Он может либо распасться



либо реагировать с растворенным веществом (в нашем случае с ионом Cl^-)



При таком механизме зависимость $G(\text{Cl}_2^-)$ от концентрации хлорида будет описываться также уравнением (4), в котором $G_0 = G_{[\text{H}_3\text{O}^+\dots\text{OH}]} = G_{\text{H}_3\text{O}^+}$, а коэффициент *a* будет равен отношению $a = k_5/k_6$ (мол/л). Нарушение структуры водородных связей при предлагаемом механизме должно приводить к тому, что вероятность развала комплекса увеличится. С другой стороны, если электронный перенос от Cl^- к комплексу происходит в результате миграции заряда, то разрушение системы водородных связей должно вызвать уменьшение вероятности реакции (6). Оба фактора, таким образом, должны обусловить то, что коэффициент *a* по мере деструктивования воды, т. е. при переходе от K^+ к Cs^+ , будет возрастать. Это и наблюдается на опыте. Косвенным подтверждением этого механизма служит изображенная на рис. 2 пропорциональная зависимость между величиной *a* и ΔE_i — энергией активации выхода воды из первой гидратной оболочки ионов, характеризующей степень подвижности молекул воды вокруг ионов, т. е. в конечном счете прочность водородных связей в структуре водного раствора хлоридов (значения ΔE_i взяты из работ ^(7, 8)).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *T. J. Sworski*, *Radiation Res.*, v. 2, 26 (1955). ² *M. Anbar, J. K. Thomas*, *J. Phys. Chem.*, v. 68, 3829 (1964). ³ *Т. П. Жесткова*, Канд. дисс., ИФХ АН СССР, 1973. ⁴ *G. G. Jayson, B. J. Parsons, A. J. Swallow*, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, I, 1973, p. 1597. ⁵ *H. Ogura, W. H. Hamill*, *J. Phys. Chem.*, v. 77, 2952 (1973). ⁶ *E. Peled, D. Meisel, G. Czapski*, *J. Phys. Chem.*, v. 76, 3677 (1972). ⁷ *О. А. Самойлов*, В сб.: Состояние и роль воды в биологических объектах, «Наука», 1967, стр. 31. ⁸ *П. А. Измайлов*, *Электрохимия растворов*, М., 1966. ⁹ *А. К. Пикаев, Г. К. Сибирская и др.*, ДАН, т. 200, 383 (1971). ¹⁰ *В. Л. Тальрозе, Е. А. Франкевич*, *ЖФХ*, т. 34, 2713 (1960).