Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ПРОСКУРНИН, В. Д. ОРЕХОВ и Е. В. БАРЕЛКО

О СОПРЯЖЕННЫХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 22 IV 1955)

Процессы превращения веществ в водном растворе, инициируемые действием излучений, в большинстве случаев обладают выходами, не превышающими некоторого предела около 3,5—4,0 экв/100 эв, обусловленного затратой энергии в среднем в 27 эв на ионизацию одной молекулы воды и образование пары H и OH.

Однако этот предел достигается довольно редко, поскольку при наличии в растворе вещества-акцептора одной окислительной или восстановительной составляющей продуктов радиолиза воды величина выхода зависит от соотношения, в каком эти продукты распределяются между реакциями с участием акцептора и рядом рекомбинационных реакций типа

$$H + OH \rightarrow H_2O; \quad H + H \rightarrow H_2 \text{ и др.}$$

С другой стороны, можно предположить, что при создании особо благоприятных условий во вторичных радиационно-химических процессах примут участие продукты диссоциации возбужденных молекул воды H и OH, образующиеся в одной ячейке и обычно претерпевающие рекомбинацию, не успев продиффундировать вглубь раствора и вступить в реакцию с акцептором. В этом случае выходы превращения растворенного вещества значительно превысили бы указанную выше предельную величину. Отсутствие взаимного перехода между активными продуктами радиолиза воды, атомами водорода и свободными гидроксилами создает возможности для одновременного протекания противоположно направленных процессов окисления и восстановления, не связанных между собой обратимым равновесием. Вследствие этого общий выход радиационно-химического превращения вещества может быть снижен также и за счет течения противоположно направленного процесса с участием продуктов прямой реакции. Характерным примером в этом смысле, по нашему мнению, является восстановление нитрата в водном растворе, имеющее, по литературным данным, выход, близкий 0,7 молекулы / 100 эв (1), и окисление нитрита с выходом около 0,6 молекулы / 100 кв (2).

Нами изучалась дозиметрическая реакция окисления ионов закиси железа под действием γ-лучей радиоактивного Co^{60} (средняя интенсивность излучения источника составляла 30 г / сек · г) в насыщенном воздухом кислом водном растворе, представляющая типичный пример сопряженной радиационно-химической реакции. По общепринятому механизму восстановительная составляющая продуктов радиолиза воды связывается молекулярным кислородом

$$H + O_2 \rightarrow HO_2,$$

а окислительная — ионами закиси железа:

$$Fe^{++} + OH \rightarrow Fe^{+++} + OH^-.$$

При концентрации ионов Fe^{++} в растворе, равной 10^{-3} *M*, а кислоты 0,8 *н*, выход образования ионов Fe^{+++} близок, как известно (3),

к 16 экв/100 эв и не изменяется от увеличения концентрации кислоты в растворе, что видно по расположению кривой *А* на рис. 1. Увеличивая исходную концентрацию соли Мора в растворе, нам удалось обнаружить зависимость выхода процесса от концентрации кислоты в растворе (кривые *Б*, *В* и *Г* рис. 1), причем, при кислотности около 4 *н* достигается предельное значение выхода Fe^{+++}, несколько превышающее 60 ионов/100 эв, при условии подвода достаточного количества молекулярного кислорода. Этот предел остается неизменным при дальнейшем росте кислотности раствора от 4 до 5 *н* и выше, росте давления кислорода и замене серной кислоты на соляную или фосфорную.



Рис. 1. Зависимость выхода ионов окиси железа от концентрации кислоты в растворе, содержащем соль Мора в различных концентрациях: *А* — $1 \cdot 10^{-3}$ *М*; *Б* — $5 \cdot 10^{-3}$ *М*; *В* — $1 \cdot 10^{-2}$ *М*; *Г* — $2 \cdot 10^{-2}$ *М*

По суммарной реакции

$$4Fe^{++} + O_2 + 4H^+ + H_2O^* \rightarrow 4Fe^{+++} + 3H_2O$$

это соответствует вовлечению в реакцию 15 молекул воды, что невозможно осуществить через акты ионизации.

Такого же порядка величины выход получен нами для другой реакции, инициируемой действием γ-излучения на водный раствор — превращения нитрата в нитрит в щелочном растворе, содержащем глюкозу (KNO_3 — 1 *М*, KOH — 1 *н*, глюкозы 10^{-2} *М*). На рис. 2 приведены зависимости количества образующегося нитрита от дозы энергии излучения, поглощенной раствором.

В растворе нитрата калия, не содержащем щелочи и глюкозы, эта зависимость имеет вначале линейный характер, а затем выход нитрата быстро падает, очевидно, вследствие протекания противоположно направленного процесса (рис. 2, кривая *А*). В щелочной среде этот процесс имеет, повидимому, очень малую скорость и начальный выход нитрита, равный 1,8 молекулы / 100 эв сохраняется для значительной области доз поглощенной энергии (рис. 2, кривая *Б*). Введение в щелочной раствор акцептора окислительной части продуктов радиолиза воды — глюкозы резко повышает выход образования нитрита до величины, несколько выше 12 экв. / 100 эв (рис. 2, кривая *В*).

Приведенные результаты исследования двух сопряженных радиационно-химических реакций заставляют предположить, что повышение выхода обусловлено не цепным характером той или иной реакции, а участием в них возбужденных молекул воды, вследствие чего выход процесса может достигнуть некоторой предельной величины, определяемой значением энергии низшего уровня возбуждения молекулы воды.

Соли двухвалентного железа в умеренно кислой среде весьма значительно повышают выходы продуктов окисления бензола в водных растворах. Выход фенола доходит до 6 молекул / 100 эв. В этом случае можно предположить протекание сопряженных реакций окисления ионов закиси железа свободными гидроксилами и осуществление реакции типа Фентона, но с участием радикала HO_2 вместо H_2O_2, по схеме.

$$HO_2 + Fe^{++} + H^+ + M \rightarrow Fe^{+++} + H_2O + MO,$$

где M — молекула органического вещества, например бензола.

Из других сопряженных реакций превращения органических веществ в водном растворе некоторый интерес представляет выцветание красителя метиленового голубого, изучавшееся многими исследователями, в частности Я. Л. Шехтманом с сотр. ([4]). Нами установлено, что в отсутствие воздуха подкисленный водный раствор этого красителя (10^{-4} *М* метиленового голубого), содержащий глюкозу (10^{-2} *М*), обесцвечивается с выходом около 1,5 молекулы/100 эв за счет восстановления атомами водорода. Глюкоза при этом связывает свободные гидроксилы также в соотношении, близком, соответственно, 1 : 2. В присутствии воздуха молекулярный кислород препятствует восстановлению красителя, связывая атомы водорода и образуя радикалы HO_2.

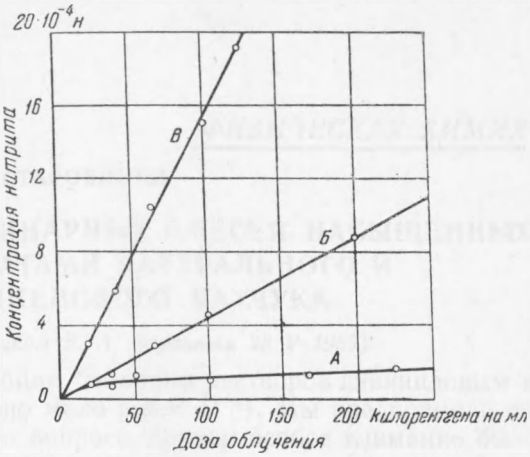


Рис. 2. Зависимость концентрации нитрита от дозы облучения в 1 *М* растворе нитрата калия. *А* — без добавок; *Б* — с добавкой 1 г-экв/л KOH; *В* — добавки 1 г-экв/л KOH и 10^{-2} г-экв/л глюкозы

Необратимое окисление красителя метиленового голубого при действии γ-лучей удается провести сопряжением этой реакции с восстановлением ионов трехвалентного железа в слабокислом растворе (pH > 2). Для этого в раствор красителя (10^{-4} *М*) вводилась соль окиси железа (10^{-2} *М*). Предполагаемый механизм включает реакцию:

$$Fe^{+++} + H + OH^- \rightarrow Fe^{++} + H_2O$$

и окисление молекул красителя свободными радикалами OH с выходом около 1,6 молекулы на 100 эв поглощенной раствором энергии.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
4 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Clark, L. Pickett, JACS, 52, 465 (1930). [2] H. Fricke, E. Hart, J. Chem. Phys., 3, 365 (1935). [3] C. Hochanadel, J. Chormley, J Chem. Phys., 21, 880 (1953). [4] Я. Л. Шехтман, А. А. Красинский, И. В Верещинский, ДАН, 74, 767 (1950).