

А. К. ПИКАЕВ, П. Я. ГЛАЗУНОВ, академик Викт. И. СПИЦЫН

МЕХАНИЗМ РАДИОЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД, ПРИ ВЫСОКИХ МОЩНОСТЯХ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ

Ранее (¹⁻³) нами было обнаружено уменьшение величины $G(Fe^{3+})$ для раствора соли Мора в 0,4 М H_2SO_4 , насыщенного воздухом, при мощностях поглощенной дозы, превышающих 10^{22} эв/мл·сек. Аналогичное явление наблюдалось и другими авторами (⁴⁻⁸). Уменьшение $G(Fe^{3+})$ объясняется возросшей ролью в этих условиях конкуренции реакций радикал — радикал и радикал — растворенное вещество (^{2,6}). Поэтому представлялось возможным, изменяя концентрации ионов Fe^{2+} и кислорода, более детально рассмотреть механизм радиолитического окисления двухвалентного железа, а также исследовать реакционную способность Fe^{2+} и O_2 относительно продуктов радиолитического распада воды.

Источником ионизирующего излучения служила электронная трубка прямого ускорения (⁹). Высокие мощности дозы создавались с помощью одиночных импульсов электронов. Продолжительность их составляла $5 \cdot 10^{-6}$ сек. Энергия электронов была равна 0,8—1,0 Мэв. Методика генерации и измерения импульсов, а также методика эксперимента описаны в нашем предыдущем сообщении (²). Растворы облучались в стеклянных ячейках со стеклянной мембраной (толщиной 50—70 μ) с впаянным платиновым зондом. Объем ячеек был равен 7—9 мл, а толщина слоя жидкости в ячейке составляла 4,0—4,5 мм. Растворы готовились на дважды перегнанной воде. Использовались следующие реактивы: соль Мора (марки «х.ч.»), серная кислота (марки «особой чистоты для полупроводниковых целей») и хлористый натрий (марки «х.ч.»). Растворы, насыщенные кислородом, приготавливались барботированием через них очищенного кислорода в течение 25—40 мин. Трехвалентное железо определялось спектрофотометрически при длине волны 340 μ . Величина молярного коэффициента экстинкции Fe^{3+} в 0,4 М серной кислоте при 24°С была принята равной 2170 (¹⁰). В расчетах учитывалось изменение коэффициента экстинкции с температурой (0,7% на градус).

Особое внимание было обращено на юстировку пучка. Перед каждой серией опытов осуществлялась регулировка положения пучка по свечению кварцевого диска, смонтированного в специальное устройство. В работе использовалось дефокусирующее устройство, благодаря которому достигалось наиболее благоприятное распределение интенсивности излучения по облучаемой поверхности. Контуры пучка находились по окрашиванию, которое возникает при облучении в блоке из полиметилметакрилата, имеющего ту же форму, что и ячейка. Оценка средней мощности дозы в облученном объеме проводилась с учетом длины пробега электронов с энергией 0,8—1,0 Мэв в воде. Мощность дозы, оцененная таким образом, оказалась в 1,5—1,8 раза больше мощности дозы, усредненной по всему объему раствора. Величина дозы за один импульс, усредненной по всему объему ячейки, не превышала $5,5 \cdot 10^{17}$ эв/мл. Максимальная доза, отнесенная к облучаемому объему, составляла примерно $9,5 \cdot 10^{17}$ эв/мл. Эта доза существенно ниже дозы, соответствующей полному израсходованию кислорода даже в растворе, насыщенном воздухом. В зависимости от мощности дозы растворы облучались 1—10 импульсами. Каждое значение $G(Fe^{3+})$ является средним из 5—10 измерений.

Абсолютная точность измерений $G(\text{Fe}^{3+})$ составляла $\pm 10\%$. Основной источник ошибок был связан с трудностями регулировки геометрии электронного пучка в различных сериях опытов. В пределах одной серии опытов, т. е. при данной геометрии пучка, точность измерений была равна $\pm 3\%$.

На рис. 1 приведены полученные нами значения $G(\text{Fe}^{3+})$ для $3 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} M растворов соли Мора в 0,4 и 0,07 M H_2SO_4 , насыщенных воздухом или кислородом и не содержащих хлористого натрия, при различных мощностях дозы. На этом рисунке наряду с новыми данными показаны также

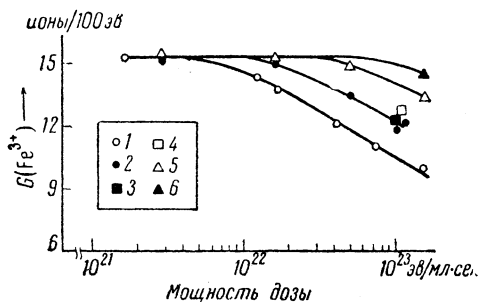


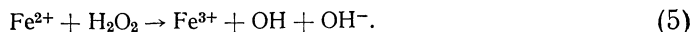
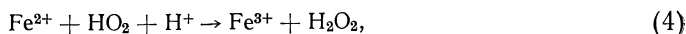
Рис. 1. Зависимость $G(\text{Fe}^{3+})$ от мощности дозы для сернокислых растворов соли Мора, содержащих кислород: 1 — данные работы (2), пересчитанные с использованием значений средней мощности дозы в облученном растворе; 2 — $3 \cdot 10^{-3}$ M раствор соли Мора в 0,4 M H_2SO_4 , насыщенный воздухом; 3 — то же в 0,07 M H_2SO_4 ; 4 — 10^{-2} M раствор соли Мора в 0,4 M H_2SO_4 , насыщенный воздухом; 5 — $3 \cdot 10^{-3}$ M раствор соли Мора в 0,4 M H_2SO_4 , насыщенный кислородом; 6 — 10^{-2} M раствор соли Мора в 0,4 M H_2SO_4 , насыщенный кислородом

результаты, полученные нами ранее (2) при использовании растворов, содержащих 10^{-3} M NaCl, и пересчитанные с использованием значений средней мощности дозы в облученном объеме. Как видно из этого рисунка, $G(\text{Fe}^{3+})$ для растворов, насыщенных кислородом, выше, чем для растворов, насыщенных воздухом*. При этом выход Fe^{3+} в случае 10^{-2} M раствора ферросульфата в 0,4 M H_2SO_4 , насыщенного кислородом, близок к стандартному значению 15,5—15,6 иона/100 эв.

Литературные данные о величине $G(\text{Fe}^{3+})$ при высоких мощностях дозы противоречивы. Согласно (8), $G(\text{Fe}^{3+})$ в условиях импульсного облучения уменьшается при добавлении NaCl к раствору ферросульфата. Результа-

таты настоящего сообщения подтверждают вывод этой работы. Так, по нашим данным, добавка 10^{-3} M NaCl к $3 \cdot 10^{-3}$ M раствору соли Мора приводит к уменьшению $G(\text{Fe}^{3+})$ примерно на 15% при мощности дозы 10^{23} эв/мл.сек.

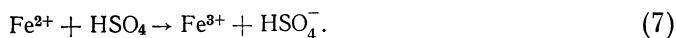
Как известно (11), при низких мощностях дозы радиолитическое окисление ионов Fe^{2+} в сернокислых растворах, насыщенных воздухом, определяется протеканием следующих реакций**:



Радикалы OH могут взаимодействовать с серной кислотой:



Однако радикалы HSO_4 , подобно радикалам OH, окисляют Fe^{2+} :



* Возрастание $G(\text{Fe}^{3+})$ для растворов, насыщенных кислородом, наблюдалось также в работах (6, 8).

** При действии излучения на воду образуется также гидратированный электрон e_{aq}^- . Однако в сильноокислых растворах он, очевидно, взаимодействует с ионами H^+ , превращаясь в атомы H.

Таким образом,

$$G(\text{Fe}^{3+}) = 3G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2}. \quad (8)$$

При высоких мощностях поглощенной дозы наряду с реакциями (2) — (7) могут также протекать реакции (9) — (11):



Очевидно, это приведет к уменьшению $G(\text{Fe}^{3+})$ *.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, $G(\text{Fe}^{3+})$ в условиях импульсного облучения существенно зависит как от концентрации ионов Fe^{2+} , так и от концентрации кислорода. Это говорит о том, что при высоких мощностях поглощенной дозы следует учитывать реакцию (10). Выход Fe^{3+} не зависит от концентрации серной кислоты при уменьшении ее почти на порядок (см. рис. 1). Отсюда можно заключить, что реакции типа (6) играют малую роль при радиолизе ферросульфатной системы, если концентрация ионов Fe^{2+} достаточно высока. Реакции (9) и (11) также можно не учитывать, так как, по данным работы (6), выходы водорода и перекиси водорода, образующейся по реакциям (1) и (4), практически не изменяются при высоких мощностях дозы **.

Если в соответствии с расчетами, проведенными в работах (13, 14), принять, что начальные выходы продуктов радиолиза воды не зависят от мощности дозы в исследованном нами диапазоне, а радиолитическое окисление ионов Fe^{2+} определяется механизмом, включающим реакции (1)—(5) и (10), то, используя метод стационарных концентраций и уравнение материального баланса радиолиза воды, можно получить следующее уравнение:

$$\frac{[1/2G(\text{Fe}^{3+}) + G_{\text{H}_2} - G_{\text{H}_2\text{O}_2}][G(\text{Fe}^{3+}) - 2G_{\text{H}_2}]}{3G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G(\text{Fe}^{3+})} = \frac{K_2K_3}{K_{10}}(\text{Fe}^{2+})(\text{O}_2)\left(\frac{100N}{I}\right), \quad (12)$$

где G_{H} , G_{OH} , G_{H_2} и $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — начальные выходы соответствующих продуктов радиолиза воды, K_2 , K_3 и K_{10} — константы скорости реакций (2), (3) и (10), (Fe^{2+}) и (O_2) — молярные концентрации Fe^{2+} и O_2 , N — число Авогадро и I — мощность дозы в эв/л·сек. Рассчитанное на основе наших экспериментальных данных значение $\frac{K_2K_3}{K_{10}}$ равно $(3,2 \pm 1,2) \cdot 10^7$ л/моль·сек***. В расчетах были использованы величины $G(\text{Fe}^{3+})$ для растворов, не содержащих NaCl.

В работе (6) был описан метод обработки, с помощью которого возможно определить относительные константы K_2/K_{10} и K_3/K_{10} . В этом методе принято, что радикалы H и OH распределены равномерно в объеме раствора, а их концентрации являются экспоненциальными функциями времени. Соответствующее уравнение имеет следующий вид:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{H})_0(\text{OH})_0}{\frac{K_2}{K_{10}}(\text{Fe}^{2+}) + \frac{K_3}{K_{10}}(\text{O}_2) + (\text{H})_0 + (\text{OH})_0}, \quad (13)$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}}$ — молярная концентрация воды, образующейся по реакции (7), $(\text{H})_0$ и $(\text{OH})_0$ — средняя молярная концентрация радикалов H и OH, существ-

* Уменьшение $G(\text{Fe}^{3+})$ в присутствии ионов Cl^- , по-видимому, объясняется конкурентной реакцией (3) и реакции с участием атомов хлора: $\text{Cl} + \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, возникших в результате взаимодействия радикалов OH с ионами Cl^- .

** В работе (12) было высказано предположение, что наблюдавшееся нами (2) уменьшение $G(\text{Fe}^{3+})$ обусловлено в основном конкурентной реакцией (3) и (9). Однако зависимость $G(\text{Fe}^{3+})$ от концентрации Fe^{2+} и кислорода, а также постоянство величины G_{H_2} говорят в пользу конкуренции реакций (2), (3) и (10).

*** Использовались следующие значения начальных выходов продуктов радиолиза воды: $G_{\text{H}} = 3,65$, $G_{\text{OH}} = 2,95$, $G_{\text{H}_2} = 0,45$ и $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,8$ (15).

вующих в конце импульса, (Fe^{2+}) и (O_2) — молярные концентрации Fe^{2+} и O_2 , а K_2 , K_3 и K_{10} — константы скорости соответствующих реакций. При этом $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,25\Delta G(\text{Fe}^{3+}) \cdot \frac{\bar{D}}{6,02 \cdot 10^{22}}$, где $\Delta G(\text{Fe}^{3+})$ — разность между стандартным значением $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$ иона/100 эв и $G(\text{Fe}^{3+})$ при данной мощности дозы, \bar{D} — средняя доза в облученном объеме за 1 импульс в эв/мл; $(\text{H})_0 = G_{\text{H}} \cdot \frac{\bar{D}}{6,02 \cdot 10^{22}}$ и $(\text{OH})_0 = G_{\text{OH}} \cdot \frac{\bar{D}}{6,02 \cdot 10^{22}}$. Наилучшее совпадение наших экспериментальных данных с рассчитанными по уравнению (13) было получено при следующих значениях относительных констант:

$$K_2/K_{10} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ и } K_3/K_{10} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ (см. табл. 1) }^*$$

Таким образом, метод, описанный в работе (6), позволяет оценить отношения двух констант. С другой стороны, по уравнению типа (12) возможно рассчитать отношение трех констант. Очевидно, тем самым открывается возможность

для оценки абсолютных величин констант скорости радиационных реакций. Путем сравнения этих отношений были получены следующие значения констант: $K_2 = 2,7 \cdot 10^8$, $K_3 = 5,3 \cdot 10^9$ и $K_{10} = 4,5 \cdot 10^{10}$ л/моль·сек. По данным (16), $K_2 = 2,6 \cdot 10^8$ л/моль·сек. Согласно (17) $K_3 = 10^9$ л/моль·сек. Оценка константы K_{10} проводилась в работе (18): $K_{10} \approx 10^{10}$ л/моль·сек.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 III 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2244,
- 2 П. Я. Глазунов, А. К. Пикаев, ДАН, 130, 1051 (1960).
- 3 А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, Тр. II Всесоюз. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 109.
- 4 J. P. Keene, Radiation Res., 6, 424 (1957).
- 5 H. C. Sutton, J. Rotblat, Nature, 180, 1332 (1957).
- 6 J. Rotblat, H. C. Sutton, Proc. Roy. Soc., A 225, 490 (1960).
- 7 A. R. Anderson, J. Phys. Chem., 66, 180 (1962).
- 8 J. K. Thomas, E. J. Hart, Radiation Res., 17, 408 (1962).
- 9 П. Я. Глазунов, Г. Б. Радзиевский, В сборн. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 395.
- 10 R. H. Schuler, A. O. Allen, J. Chem. Phys., 24, 56 (1956).
- 11 A. O. Allen, The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions, N. Y., 1961.
- 12 Б. В. Эршлер, В. М. Бяков, ДАН, 144, 1103 (1962).
- 13 Б. В. Эршлер, В. М. Бяков, ЖФХ, 36, 913 (1962).
- 14 В. М. Бяков, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 36, 1597 (1962).
- 15 M. Lefort, Ann. Rev. Phys. Chem., 9, 123 (1958).
- 16 H. A. Schwarz, J. Phys. Chem., 66, 255 (1962).
- 17 P. Riesz, E. J. Hart, J. Phys. Chem., 63, 858 (1959).
- 18 P. J. Dупе, J. M. Кеннепеду, Canad. J. Chem., 36, 1518 (1958).

* По данным (9), $K_2/K_{10} = 6,2 \cdot 10^{-3}$ и $K_3/K_{10} = 2,2 \cdot 10^{-1}$.