

РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА ПРИ РАДИОЛИЗЕ  
 БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ  $H_2S-C_2H_4$

Д. М. АДИЛХАНЯН, Б. Г. ДЗАНТИЕВ, А. Н. ЕРМАКОВ и А. В. ШИШКОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва  
 Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VIII 1974

Исследован радиолиз газообразного сероводорода в присутствии этилена. Из сопоставления полученных отношений констант скоростей реакций [1, 2].



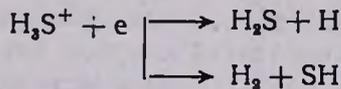
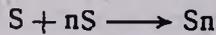
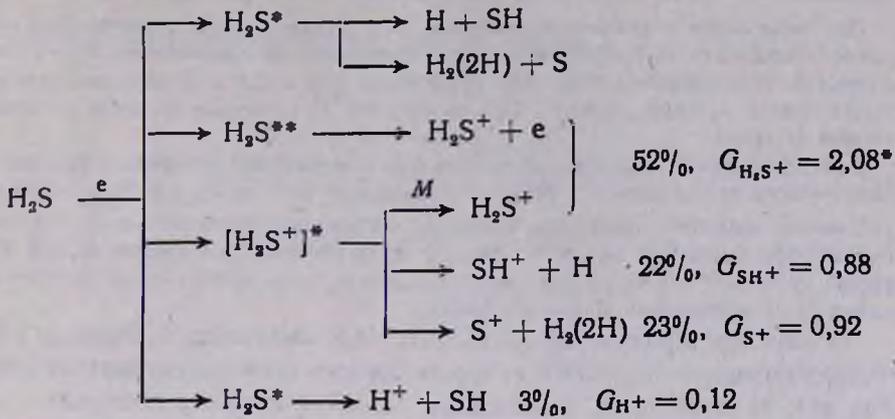
с известными для тепловых и фотолитических атомов H сделан вывод об образовании при радиолизе  $H_2S$  горячих атомов водорода и участии их в элементарных актах механизма радиолиза системы  $H_2S-C_2H_4$ .

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 16.

Исследование особенностей радиолиза сероводорода представляет интерес, поскольку  $H_2S$  можно рассматривать в качестве модели многочисленных соединений с сульфгидридной группой, имеющих большое значение в медицине и биологии (радиобиологии).

Особенности радиационной химии сероводорода связаны с рядом обстоятельств: высоким сродством  $H_2S$  к протону (170 ккал/моль [1]), а продукта его распада (серы) к электрону ( $K_{S_2+e} = 5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/молек.сек [2]); в силу относительной слабости связи H—SH сероводород является акцептором атомов водорода. Радиолиз  $H_2S$  используется для получения и исследования реакций атомарного водорода [2—4, 7, 13].

В отличие от многих других веществ образование атомов H при радиолизе  $H_2S$  не связано с рекомбинацией положительных ионов с электронами. Последние уже при небольших дозах полностью акцептируются накапливающейся серой, а рекомбинация сложных ионов  $H_3S^+$  и  $S_2^-$  не приводит к отщеплению H. Основные черты радиолиза  $H_2S$  отражены в схеме



Таким образом, атомы водорода при радиоллизе  $\text{H}_2\text{S}$  ( $I = 1,49 \cdot 10^{13}$  эв/см<sup>3</sup>·сек в воздухе) при  $\tau_{\text{обл.}} > 0,5$  сек могут возникнуть только при распаде возбужденных и сверхвозбужденных  $\text{H}_2\text{S}^*$ ,  $[\text{H}_2\text{S}^+]^*$ ,  $\text{H}_2\text{S}^{**}$ .

В этом смысле схема аналогична имеющей место при фотолизе  $\text{H}_2\text{S}$ .

В настоящее время можно считать установленным, что в механизме фотолиза  $\text{H}_2\text{S}$  играют существенную роль горячие атомы водорода  $\text{H}^*$ , обладающие избыточной кинетической энергией.

Есть экспериментальные указания [3, 4] на то, что при радиоллизе  $\text{H}_2\text{S}$  также образуются и реагируют горячие атомы водорода. Однако этот вопрос является дискуссионным, и для его решения необходима дополнительная информация.

Целью настоящей работы является исследование конкуренции реакций радиолитических атомов водорода в системе  $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4$ . На основании определения отношения констант конкурирующих реакций и сопоставления с данными, известными для тепловых и фотолитических атомов  $\text{H}^0$ , можно сделать заключение об энергетическом состоянии атомов водорода в радиолизируемой смеси  $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4$ .

Радиолиз  $\text{H}_2\text{S}$  и смесей  $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4$  проводили с помощью  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы в воздухе  $1,49 \cdot 10^{13}$  эв/см<sup>3</sup>·сек. Определение мощности дозы в месте облучения производили с использованием этиленовой дозиметрии ( $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{H}_2$ ,  $G_{(\text{H}_2)} = 1,3$  молек/100 эв [5]).

\* Значения радиационно-химических выходов  $G$  ионов взяты из [16].

При вычислении радиационных выходов ( $G_i$ ) использовались относительные тормозные способности  $H_2S$ ,  $C_2H_4$  и воздуха, основанные на соотношении электронных плотностей. Относительные тормозные способности  $H_2S$  и  $C_2H_4$  принимались равными соответственно  $\epsilon_1=1,25$ ,  $\epsilon_2=1,11$ . При вычислении  $G_i$  исходили из дозы, поглощенной всей системой.

Газы облучались при комнатной температуре в статических условиях в ампулах из молибденового стекла объемом 50—55 см<sup>3</sup>, давлении системы  $P_{H_2S} + P_{C_2H_4} = 700$  мм

Выходы продуктов радиолиза измеряли газохроматографически на стандартном хроматографе «Цвет-1» с колонкой длиной 2 м, наполненной силикагелем КСК-2. Разделение проводили при 70°; в качестве газа-носителя использовали аргон. Чистота исходных газов проверялась хроматографически.

Основными продуктами радиолиза  $H_2S$  являются водород и сера. Экспериментально изучалась скорость образования молекулярного водорода при радиационном разложении газообразного сероводорода.

При радиолизе бинарной системы сероводород—этилен количественно измерялись выходы водорода и этана. Образование бутана при радиолизе  $H_2S-C_2H_4$ , как и при фотолизе этой смеси [15], не было обнаружено.

Определение величин радиационно-химических выходов водорода и этана производили исследованием кинетики накопления продуктов. Величины  $G_H$  и  $G_{C_2H_6}$  определялись из начальных участков кинетических кривых накопления. При этом средняя ошибка в определении  $G_i$  не превышала  $\pm 10\%$ .

Эксперименты по радиолизу смесей  $H_2S-C_2H_4$  проводились в диапазоне концентраций олефина 0—100%.

На основании первичных данных были получены концентрационные зависимости радиационно-химических выходов водорода и этана при радиолизе смеси  $H_2S-C_2H_4$ , представленные на рис. 1.

С увеличением концентрации олефина в смеси наблюдается уменьшение радиационного выхода водорода, компенсируемое увеличением выхода этана. При переходе от сероводорода к этилену  $G_{(H)}$  уменьшается от 6,6 до 1,3 мол/100 эв. Это уменьшение происходит монотонно и по закону, близкому к линейному. Радиационный выход этана с увеличением концентрации этилена в смеси в пределах 0—60% возрастает монотонно и почти линейно, в области 60—97% достигает плоского максимума и затем уменьшается до 0,47 мол/100 эв в чистом этилене. В области максимума  $G_{(C_2H_6)} = 5$  мол/100 эв.

Согласно данным [5], принимая для  $C_2H_4$   $\epsilon_2 = 1,33$ , радиационно-химический выход в области максимума равен  $G_{(C_2H_6)} = 6$  мол/100 эв, что близко к величине  $G_{(H)}^{C_2H_4} = 6,8$ , полученной в [6] для первичного радиационного выхода атомов водорода при радиолизе газообразного этилена.

Заметим, что во всем концентрационном интервале с точностью в среднем  $\pm 10\%$  выполняется сохранение баланса по сумме выходов водорода и этана. Это указывает на отсутствие вклада квадратичных процессов расходования этильных радикалов, как и при фотолизе.

На основании кинетического анализа схемы

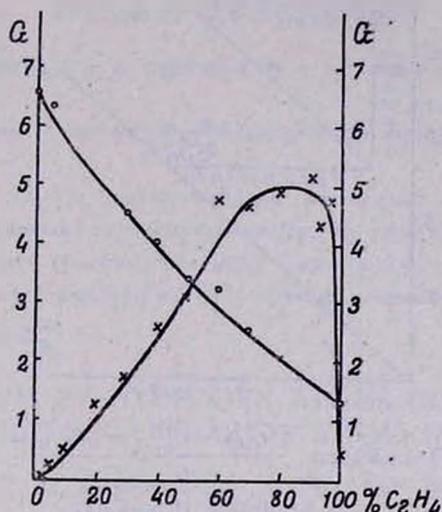
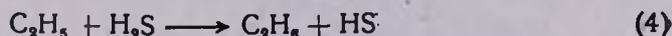
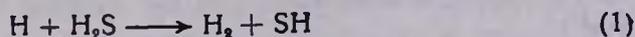


Рис. 1. Зависимости радиационно-химических выходов водорода и этана от концентрации этилена при радиолизе  $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4$ .

$P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 700 \text{ мм.}$   $t = +20^\circ$ ,  $o - G_{(\text{H}_2)}$ ;  $x - G_{(\text{C}_2\text{H}_6)}$ .

с учетом образования «молекулярного» неакцептируемого водорода при радиолизе сероводорода и этилена получим следующие выражения:

$$\frac{G_0 - G_{(\text{H}_2)}^{(1)} - r\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)}}{G_0 - (G_0 - r\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)})} = \frac{K_1 [\text{H}_2\text{S}]}{K_2 [\text{C}_2\text{H}_4]} + \frac{K_3}{K_2} \quad (I)$$

$$\frac{G_{(\text{H}_2)} - G_{(\text{H}_2)}^{(1)} - r\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)}}{G_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{K_1 [\text{H}_2\text{S}]}{K_2 [\text{C}_2\text{H}_4]} + \frac{K_3}{K_2} \quad (II)$$

$$r \cdot \frac{G_{(\text{H}_2)} - G_{(\text{H}_2)}^{(1)} - 2\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)}}{G_{(\text{C}_2\text{H}_6)}} = \frac{K_3}{K_2} - \left( \frac{K_1}{K_2} - \frac{K_3}{K_2} \right) r \quad (III)$$

$G_0$ ,  $G_1$  — радиационные выходы водорода при радиолизе чистого сероводорода и в присутствии этилена, соответственно;  $G_{(\text{H}_2)}^{(1)}$  — величина неакцептируемого молекулярного водорода в облученном  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\Delta G_{(\text{H}_2)}^{(2,1)}$  — разность выходов неакцептируемого молекулярного водорода в облученном этилене и сероводороде.

Экспериментальные данные в координатах  $\frac{G_{H_2} - G_{(H_2)}^{(1)} - r\Delta G_{(H_2)}^{(2,1)}}{G_{C_2H_4}}$ ,  $\frac{[H_2S]}{[C_2H_4]}$  представлены на рис. 2, где принята для  $G_{H_2}^{(1)}$ , согласно данным [4], величина 0,5 мол/100 эв, а для  $\Delta G_{(H_2)}^{(2,1)}$  0,8 мол/100 эв [4, 5]

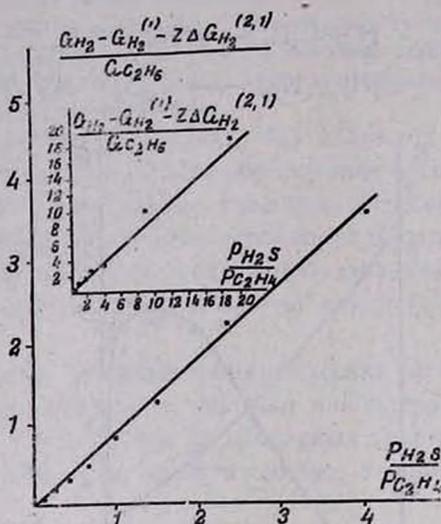


Рис. 2. Зависимость  $\frac{G_{(H_2)} - G_{(H_2)}^{(1)} - r\Delta G_{(H_2)}^{(2,1)}}{G_{(C_2H_4)}}$  от  $\frac{P_{H_2S}}{P_{C_2H_4}}$  при радиоллизе  $H_2S-C_2H_4$ .

Анаморфозы (I), (II), (III) имеют линейный характер при изменении концентрации компонентов в широких пределах. Это может быть связано или с передачей энергии от  $C_2H_4^*$  к  $H_2S$  [7], или с близостью выходов и состояний атомов Н при радиоллизе  $H_2S$  и  $C_2H_4$ .

Из наклона прямых (I), (II), (III) для отношения констант скоростей реакций (1, 2) получается значение  $\frac{K_1}{K_2} = 0,9 \pm 0,03$ .

Сравнение отношений констант скоростей реакций (1,2), полученных в настоящей работе при радиоллизе и в предыдущей [15] при фотоллизе, с известными в литературе данными по тепловым и фотолитическим атомам Н приведено в таблице.

Таблица

Отношение  $\frac{K_1}{K_2}$  констант скоростей реакций (1, 2) для атомов Н<sup>o</sup>, полученных различными путями

Радиоллиз в настоящей работе	Фотоллиз [15]	Тепловые атомы Н [8-14]
$0,9 \pm 0,07$	$1,07 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,05$

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные можно объяснить тем, что образующиеся при радиоллизе газообразного сероводорода атомы водорода, как и при фотолизе, обладают повышенной кинетической энергией и термализация в среде до реакции не имеет места.

Близость радиационных и фотохимических данных может служить указанием на близость эффективных энергий  $E_{(H)}$  атомов водорода.

**H<sub>2</sub>S—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ԲԻՆԱՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՌԱԴԻՈԼԻԶԻ ԺԱՄԱՆԱԿ  
ՋՐԱՄԵՆԻ ԱՏՈՄԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԸ**

Ջ. Մ. ԱԴԻԼՆԱՆՅԱՆ, Բ. Գ. ԴԶԱՆՏԻԵՎ, Ա. Ն. ԵՐՄԱԿՈՎ և Ա. Վ. ՇԻՇԿՈՎ

*Ուսումնասիրված է գազային ծծմբաջրածնի ռադիոլիզը էթիլենի ներկայությամբ:*

*Համեմատելով ներկա աշխատանքում ստացված ռեակցիաների (1, 2) արագության հաստատունների հարաբերությունը շերմային և ֆոտոլիտիկ H առումների նկատմամբ գրականությունից հայտնի հարաբերությունների հետ, եզրակացվել է H<sub>2</sub>S-ի ռադիոլիզում H-ի «տաք» առումների առաջացման մասին:*

**REACTIONS OF HYDROGEN ATOMS DURING THE  
RADIOLYSIS OF BINARY SYSTEMS H<sub>2</sub>S—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

. M. ADILCHANIAN, B. G. DZANTIEV, A. N. ERMAKOV and A. V. SHISHKOV

Radiolysis of gaseous H<sub>2</sub>S in the presence of ethylene has been studied. It has been concluded that hot atoms of hydrogen are formed during the radiolysis of H<sub>2</sub>S.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. G. R. Freeman, Rad. Res. Review, 1, 1 (1968).
2. C. Willis, A. W. Boyd, O. A. Miller, Canad. J. Chem., 15, 1677 (1971).
3. М. Форысь, Э. Мигдаль, ХВЭ, 5, 228 (1971).
4. D. W. Hupton, T. W. Woodward, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1, 467 (1973).
5. К. К. Аглинцев, Дозиметрия понизирующих излучений, М., Гостехиздат, 1957.
6. G. G. Meisels, T. J. Sworski, J. Phys. Chem., 69, 815, 2867 (1965); J. Am. Chem. Soc., 87, 950 (1965).
7. Б. Г. Дзантиев, М. С. Унукович, А. В. Шишков, ХВЭ, 5, 172 (1971).
8. M. J. Kurylo, N. C. Peterson, W. Braun, J. Chem. Phys., 53, 2776 (1970).
9. M. J. Kurylo, N. C. Peterson, W. Braun, J. Chem. Phys., 54, 943 (2971).
10. G. R. Wooley, R. J. Cvetanovic, J. Chem. Phys., 50, 4697 (1969).
11. J. N. Bradley, S. P. Trueman, D. A. Whytock, T. A. Zaleski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1, 416 (1973).
12. D. Mithelct, R. N. Schindler, Ber. Buns. Phys. Chem., 74, 1280 (1970).
13. D. Perner, Tb. Franken, Ber. Buns. Phys. Chem., 73, 897 (1969).
14. А. Ф. Додонов, К. Г. Лавровская, В. Л. Тальрозе, Кин. и кат., 10, 22 (1969).
15. Д. М. Адилханян, Б. Г. Дзантиев, А. В. Шишков, Арм. хим. ж., 28, 175 (1975).
16. A. Cornu, R. Massot, Compilation of mass spectral data, Heyden and Sons, London (1966).