

ЗНАНИЕ

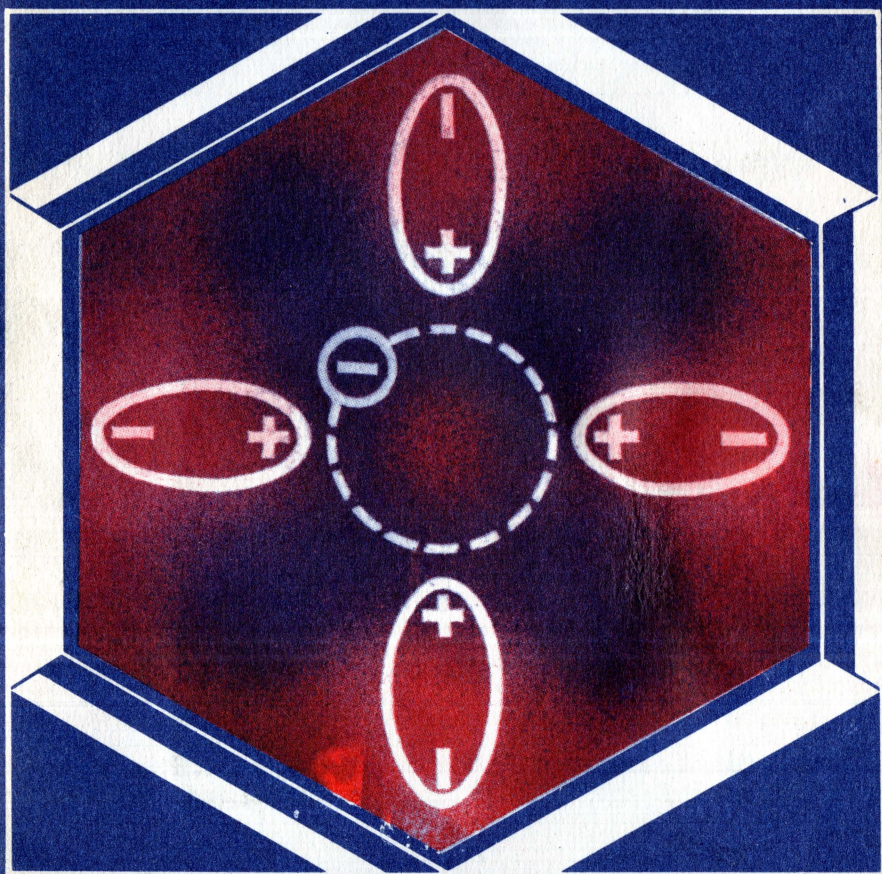
НОВОЕ
В ЖИЗНИ,
НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

СЕРИЯ
ХИМИЯ

З.А. Ротенберг

**ГИДРАТИ-
РОВАННЫЙ
ЭЛЕКТРОН
В ХИМИИ**

12'79



НОВОЕ
В ЖИЗНИ,
НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

Серия
«Химия»
№ 12, 1979 г.

Издается
ежемесячно
с 1964 г.

З. А. Ротенберг,
доктор химических наук

ГИДРАТИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОН В ХИМИИ

Издательство
«Знание»
Москва
1979

Ротенберг З. А.

P79 Гидратированный электрон в химии. М.,
«Знание», 1979.

64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Химия», 12. Издается ежемесячно с 1964 г.)

Брошюра посвящена истории открытия сольватированного электрона, разнообразным его свойствам, способам получения и возможным применениям. В основном рассказ идет об электроде, сольватированном в воде, или о гидратированном электроде. Вместе с тем рассмотрены также другие среды, где может существовать сольватированный электрон.

Предназначена брошюра для тех, кто интересуется электрохимией.

20 502

24.5

ВВЕДЕНИЕ

Все окружающие нас тела содержат электроны, которые выполняют самые разнообразные функции. В молекулах, например, они обеспечивают прочность химической связи, и благодаря им входящие в молекулы атомы не разлетаются в разные стороны, а удерживаются вместе. В металлах и полупроводниках электроны проводят электрический ток, и не случайно их поэтому называют электронами проводимости. В современных вакуумных приборах электроны могут свободно перемещаться в безвоздушном пространстве. Они позволяют различать мельчайшие конденсированные частицы в приборе, названном в их честь электронным микроскопом... Электрон незаменим в разнообразных химических и биологических процессах, которые связаны с возникновением и сохранением жизни на земле. Это прежде всего фотосинтез и обмен веществ, передача нервного импульса и проницаемость клеточных мембран.

Попадая в конденсированную среду, например, в воду, спирт или жидкий аммиак, электрон приобретает новую форму (сольватированный электрон). По своим свойствам такая частица существенно отличается от свободного электрона. В последние годы сольватированный электрон привлек к себе внимание многих исследователей во всем мире, и поэтому настало время рассказать о нем широкому кругу читателей.

«БИОГРАФИЯ» СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА И СПОСОБЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Хотя о существовании свободного электрона догадывались еще древние греки, открыт он был лишь в начале нашего столетия знаменитым Дж. Дж. Томсоном. Судьба же от-

крытия сольватированного электрона совсем иная. В середине прошлого века многие химики увлекались свободными радикалами, которые представляли собой химически активные частицы, имеющие неспаренный электрон. Это увеличение не прошло мимо и немецкого исследователя В. Вейля, который в 1864 году пытался выделить из жидкого аммиака радикал $\text{NH}_4\cdot$. Для этого он взял очень сильный восстановитель металлический калий и опустил его в аммиак. В одном из опытов Вейль обнаружил возникновение интенсивной синей окраски. В то время хорошо было известно, что свободные радикалы, как правило, придают яркое окрашивание той среде, где они находятся. Исходя из этого, Вейль сделал вывод, что им действительно был получен радикал $\text{NH}_4\cdot$.

В 1879 году Г. Кэди обнаружил некоторые свойства аммиачных растворов щелочных металлов, что оказалось в противоречии с принятыми тогда представлениями. Например, электропроводность аммиачных растворов щелочных металлов была намного выше электропроводности обычных растворов солей в аммиаке. Ученые долго не могли истолковать эти факты, и лишь в начале нынешнего столетия опыты Вейля и Кэди получили правильное объяснение.

В 1908 году К. Краус выдвинул гипотезу, согласно которой щелочной металл при растворении в аммиаке подвергается диссоциации подобно обычному электролиту, давая две заряженные частицы — ион металла и сольватированный электрон:



Впоследствии многочисленные экспериментальные и теоретические исследования выявили весьма любопытную особенность растворов металлов в аммиаке. Оказалось, что многие их свойства вовсе не зависят от того, какой именно металл был выбран для растворения. Так, например, спектры поглощения света растворами щелочных и щелочно-земельных металлов практически одинаковы. Они имеют для всех металлов максимум при длине волны 14700 \AA , то есть в инфракрасной области. Кроме этого, электропроводность, магнитная восприимчивость и другие характеристики практически не зависят от природы металла. И, наконец, когда был открыт эффект электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), выяснилось, что отрицательно заряженные носители тока в этих системах парамагнитны

и имеют спектр ЭПР, характерный для почти свободного электрона. Таким образом, смелая для своего времени гипотеза Крауса спустя полстолетия нашла убедительное экспериментальное подтверждение.

Способ получения сольватированного электрона, которым пользовались Вейль, Кэди и Краус, оказался простейшим из всех разнообразных путей, имеющихся в арсенале современного исследователя. Еще в начале 50-х годов рядом ученых высказывалось предположение о возможности образования сольватированного электрона при радиолизе различных жидкостей, в том числе и воды. В частности, аммиак при облучении его электронами или рентгеновскими лучами приобретает ту же окраску, как и при растворении в нем щелочных металлов, что связано, как мы уже упоминали, с образованием сольватированных электронов. Впервые возможность существования гидратированного электрона была предсказана Р. Платцманом в 1953 году. Он, в частности, писал, что «облученная вода становится синей, но мы только этого не видим».

Дж. Вейсс, развивая идеи Платцмана, указал способ идентификации гидратированного электрона. Его образование в воде или водных растворах должно сопровождаться появлением характерной резонансной полосы в спектре оптического поглощения облученной воды. Если в аммиаке сольватированные электроны можно «видеть», подобно обычным окрашенным ионам в водном растворе, невооруженным глазом, то этого не удастся сделать в случае воды. И вот почему. Представим себе мысленно знакомый нам еще со школьной скамьи химический опыт, когда металлический калий или натрий кладут в обычную воду. Происходит бурная реакция с интенсивным выделением водорода, и при этом никто не замечал голубого окрашивания, как в случае аммиака. Не изменяется также окраска воды и при ее облучении γ -лучами. Казалось бы, что гипотеза Платцмана об окрашивании воды гидратированными электронами поставлена под сомнение. Но вот в 1960 году Д. Кин обнаружил, что облученная вода все же поглощает свет, но не в инфракрасной области спектра, как аммиак, а в видимой. М. Матесон связал это поглощение с образованием гидратированного электрона. Однако честь открытия этой частицы в чистой облученной воде принадлежит Э. Харту и Дж. Боагу.

Для обнаружения гидратированного электрона названные исследователи создали установку, на которой можно

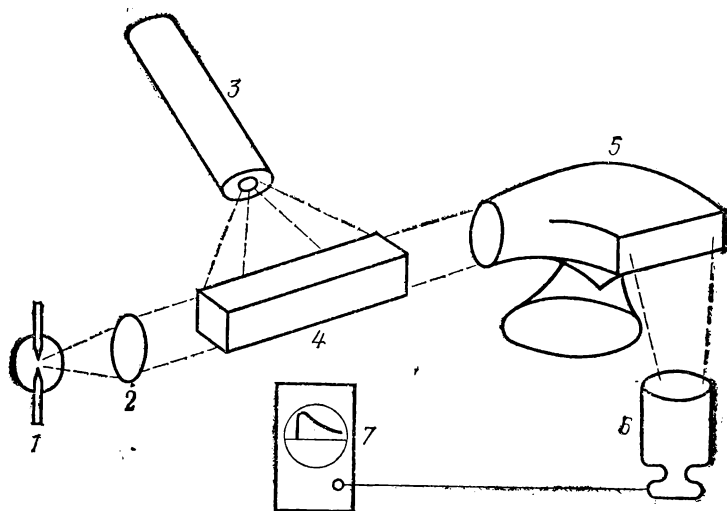


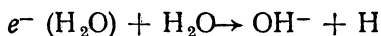
Рис. 1. Схема установки импульсного радиолиза, которая была использована при открытии гидратированного электрона: 1 — импульсная ксеноновая лампа; 2 — конденсор; 3 — линейный ускоритель электронов; 4 — кювета с облучаемым раствором; 5 — монохроматор; 6 — фотоумножитель; 7 — осциллограф. Импульс света от ксеноновой лампы-вспышки проходит через кювету, где частично поглощается образованным в растворе гидратированным электроном. После монохроматора, где свет разлагается на спектральные составляющие, излучение попадает в фотоумножитель. Сигнал фотоумножителя в виде электрического тока регистрируется на экране осциллографа

было регистрировать спектры короткоживущих частиц, например свободных радикалов. Схема такой установки показана на рис. 1. За химическими изменениями в растворе наблюдали путем измерения поглощения света непосредственно после импульсного облучения. При импульсном облучении воды потоком электронов длительностью 0,5 микросекунд на экране осциллографа возникал сигнал, характеризующий поглощение света в растворе, который постепенно уменьшался и через несколько миллисекунд практически исчезал. Вода поглощала свет в красной области спектра. По своей форме спектр поглощения (рис. 2) напоминает спектр сольватированного электрона в аммиаке, только он несколько смещен в сторону более коротких длин волн. Максимум поглощения расположен примерно

при 7200 Å, тогда как для аммиака он имеет место при 14 700 Å.

Теперь нам становится ясно, что Платцман был прав. Вода действительно становится синей, поскольку от белого света после поглощения красных лучей остается только часть спектра, которая дает синюю окраску. Заметить эту окраску и ее изменение под силу только электронным приборам, так как человеческий глаз может зарегистрировать лишь сравнительно медленные процессы, длящиеся не более десятых долей секунды.

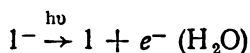
Быстрое изменение интенсивности поглощения света вызвано тем, что образующийся в облученной воде гидратированный электрон быстро исчезает, вступая в химическую реакцию с молекулами воды:



Атомы водорода и ионы OH^- уже не поглощают свет в красной области спектра. Как показали точные измерения (об этом подробнее мы будем говорить несколько позже), исчезновение спектра поглощения гидратированного электрона происходит приблизительно за одну миллисекунду. Отсюда следует, что вода не очень удобное местожительство для сольватированного электрона. В аммиаке и в некоторых других жидкостях, о которых речь пойдет ниже, сольватированные электроны живут до нескольких суток. Их уничтожают в конце концов лишь присутствующие в этих системах какие-либо неконтролируемые примеси.

После того как было доказано возникновение гидратированных электронов при облучении, появились возможности получать их менее радикальными способами. На некоторых из этих способов мы здесь остановимся.

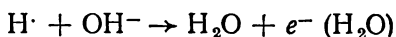
1. С помощью тех же спектров оптического поглощения были обнаружены гидратированные электроны при ультрафиолетовом облучении растворов некоторых веществ. В качестве примера можно привести реакцию фотоионизации ионов иода:



В этих опытах источником света является импульсная газоразрядная лампа, которая выполняет ту же роль, что и электронный ускоритель (или источник γ -излучения) при радиационном облучении жидкостей. Для снятия спек-

ра поглощения используют другой источник — с вольфрамовой лампой, свет от которого, проходя несколько раз через кювету с исследуемым раствором, попадает в фотомножитель. Оттуда электрический сигнал подается на осциллограф. Были получены спектры поглощения, которые практически совпадали со спектром гидратированного электрона, найденным в работах Харта.

2. Гидратированные электроны можно получать и чисто химическим путем — при взаимодействии атомов водорода с гидроксильным ионом OH^- , что лучше всего проводить в щелочных средах:

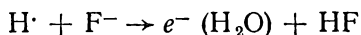


Реакцию наблюдали при облучении водных растворов щелочей γ -лучами, когда одним из первичных продуктов радиолиза является атомарный водород. Было обнаружено, что выход электронов, который регистрировали по интенсивности оптического поглощения, возрастал с увеличением pH раствора (pH равен логарифму концентрации ионов водорода, взятому с обратным знаком; pH 3, например, соответствует концентрации ионов водорода 10^{-8} моль·л $^{-1}$). Константа скорости этой бимолекулярной реакции k равна $2 \cdot 10^7$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Поскольку из спектров поглощения нам известно «время жизни» гидратированного электрона, которое, как уже упоминалось, равно приблизительно 10^{-9} с, то легко найти константу скорости обратной реакции $k = 10^3$ с $^{-1}$ (концентрация молекул воды соответствует их содержанию в чистой воде, то есть она равна 55,5 моль·л $^{-1}$). Теперь, зная константы скоростей прямой и обратной реакций, мы без труда сможем рассчитать константу равновесия этой реакции:

$$K = \frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[e^- (\text{H}_2\text{O})]}{[\text{H} \cdot] \cdot [\text{OH}^-]} = 2 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}.$$

Таким образом, поскольку константа равновесия значительно превышает единицу, в щелочном растворе, содержащем атомы водорода, химическое равновесие смещено в сторону образования гидратированных электронов.

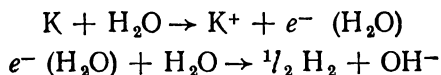
В присутствии атомарного водорода гидратированные электроны возникают не только в щелочных растворах. Их обнаружили также в растворах, содержащих ионы фтора:



По-видимому, аналогичную реакцию можно осуществить и в растворах других галоидных ионов, у которых оторвать электрон легче, чем у иона фтора. Однако в случае таких ионов, как Cl^- , Br^- и I^- , образующаяся галоидоводородная кислота хорошо диссоциирует, давая ион водорода, который очень эффективно захватывает гидратированный электрон. В результате вновь образуется атомарный водород, а выход гидратированных электронов становится низким.

Существуют также другие реакции свободных радикалов, которые могут приводить к образованию в растворах гидратированных электронов.

3. Растворение щелочного металла в воде также приводит к образованию гидратированного электрона. Эта реакция, о которой шла речь выше, на самом деле протекает в две последовательные стадии, первая из которых является реакцией образования гидратированного электрона:



В последнее время были получены подтверждения такого механизма реакции. Если через тонкие пленки щелочного металла, напыленные на стекло, пропускать свет, то красные лучи свободно проходят. Но стоит такую пластинку опустить в воду, как сразу же красные лучи в ней задерживаются. Спектр поглощения света имеет полосу, отвечающую гидратированному электрону.

4. Если металлический электрод, находящийся в контакте с раствором электролита, освещать ультрафиолетовым светом, то при определенных электродных потенциалах и длине волны света возникает эмиссия электронов из металла в раствор. За последние 20 лет это явление исследовано довольно детально, и построена общая картина генерации гидратированных электронов.

Эмиттированные из металла электроны имеют первоначально избыточную энергию, которую они сравнительно быстро (10^{-13} с) теряют путем столкновения с молекулами растворителя. После этого «термализованные» электроны за времена порядка 10^{-12} с гидратируются. Все эти процессы разыгрываются на очень близком расстоянии от поверхности электрода. Образующиеся таким образом гидратированные электроны могут снова возвратиться на электрод или вступить в химическую реакцию с присутст-

вующим в растворе веществом — акцептором. По величине фототока судят о скорости взаимодействия гидратированного электрона с акцептором. Следует отметить, что метод фотоэмиссии позволяет довольно точно определять кинетические характеристики гидратированного электрона, о которых будет идти речь в последующих разделах.

Кроме рассмотренных выше способов генерации гидратированных электронов, следует упомянуть также электрохимический метод, который нашел применение лишь в неводных растворах, где образующиеся сольватированные электроны достаточно устойчивы, метод растворения облученных ионных кристаллов, когда сольватированный или гидратированный электрон возникает из так называемого F-центра, метод ультразвуковой генерации.

ЭНЕРГЕТИКА ЭЛЕКТРОНА В ЖИДКОСТИ

Почему электрон устойчив в конденсированной среде?

Понятие устойчивости электрона в жидкости, особенно если этой жидкостью является вода, весьма условно. Мы уже говорили, что в воде электрон долго не живет, а вступает в химическую реакцию с молекулами воды. В других растворителях, таких, например, как аммиак, амины, амиды, средний срок жизни электрона значительно выше, но и здесь электрон также постепенно исчезает за счет химических реакций с присутствующими в этих жидкостях примесями. Иными словами, в химическом отношении сольватированный электрон едва ли можно назвать устойчивой частицей, так как он активно вступает в химические реакции с разнообразными веществами, о чем мы будем рассказывать немного позже.

Здесь же речь пойдет скорее о физической устойчивости электрона в жидкости, отличие которой от химической поможет понять нам следующая простая механическая аналогия. Представим себе железный шарик, который помещен в некоторое углубление на поверхности. В нем он может находиться сколь угодно долго, пока какие-либо внешние силы не извлекут его оттуда и не перенесут в другое место. Положение шарика относительно поверхности, где сделано углубление, довольно устойчиво. Однако если это углубление залить соляной кислотой, то сравнительно быстро шарик как таковой перестанет существовать и превратится

в раствор соли железа. В этой ситуации мы не можем сказать, что железный шарик устойчив в химическом отношении, хотя механически (в отсутствие соляной кислоты) его положение вполне устойчиво.

Вернемся теперь к герою нашего рассказа — гидратированному электрону, поведение которого в чистой воде напоминает поведение железного шарика в кислоте. Допустим, что нам удалось проследить за гидратированным электроном в течение очень короткого времени (например, меньше миллисекунды), когда он не успел еще вступить в химические реакции (шарик не успел раствориться в соляной кислоте). Если это состояние устойчиво, то энергия электрона должна оставаться неизменной. Например, если энергия электрона в жидкости ниже его энергии в вакууме, то он будет оставаться в жидкости достаточно долго, вплоть до своего «химического исчезновения». В том случае, когда энергия электрона в жидкости, наоборот, выше, чем в вакууме, или, точнее, в газовой фазе над жидкостью (шарик на бугорке), мы должны ожидать переход электрона из жидкости во внешнюю среду.

Поскольку электрон в вакууме существует, то условием его устойчивого состояния в какой-либо среде является более низкая его энергия в этой среде по сравнению с вакуумом.

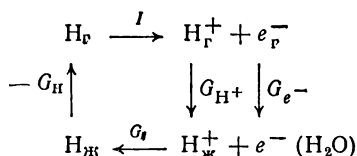
Энергия гидратации электрона

Если бы нам удалось перевести электрон из газовой фазы в воду, то работа, которую нужно было бы затратить в этом процессе, была бы свободной энергией гидратации. В случае любой другой жидкости это будет энергия сольватации. Существуют два пути расчета энергии сольватации. Первый основан на термодинамическом цикле: когда совершают круговой энергетический процесс, включающий в себя известные, кроме искомой, энергетические затраты. Этот метод является наиболее точным. Второй путь основан на моделях, когда расчет ведут при некоторых допущениях относительно радиуса гидратированного электрона и характера структуры растворителя.

Начнем с термодинамики гидратированного электрона. Допустим, мы имеем источник электронов в вакууме, из которого их можно переносить в интересующую нас жидкость. Легко видеть, что затрачиваемая энергия при переносе последующего электрона будет выше, чем при переме-

щении предыдущего. Это связано с тем, что мы переносим заряженную частицу, которая при вводе ее в жидкость изменяет электрический потенциал последней. Поэтому если нас интересует энергия сольватации или — гидратации 1 моля электронов ($6 \cdot 10^{23}$ электронов), то описанным выше путем мы ее определить не сможем. Гораздо проще это осуществить, если мы будем вводить в жидкость нейтральную частицу, которая при попадании в нее распадается на сольватированный электрон и положительно заряженный ион. В этом случае, сколько бы частиц мы ни вводили, заряд поверхности жидкости и, следовательно, ее потенциал останутся неизменными. На границе любой жидкости с вакуумом, как и на границе твердых тел с вакуумом, существует постоянный скачок потенциала, который экспериментально измерить не удастся. Этот скачок вносит свой вклад в суммарную энергию сольватации электрона.

Выберем в качестве нашей нейтральной частицы атомарный водород и рассмотрим следующий энергетический цикл:



Перевод атомарного водорода в жидкость можно осуществить двумя способами: путем непосредственного растворения (при этом затрачивается работа растворения G_H) или более сложным путем — затрачивая работы I , G_{H^+} , G_{e^-} и G_i . В этом случае атомарный водород сначала ионизируют, а в воду вводят продукты ионизации — ион водорода и электрон, которые уже в жидкости реагируют между собой. В результате вновь образуется атомарный водород.

При переводе частицы из газовой фазы в жидкость затрачивается работа, которая при постоянном давлении и температуре складывается из двух частей — энергии взаимодействия со средой (она в первом приближении не зависит от концентрации частиц в жидкости и газовой фазе) и энергии «сжатия» газа, состоящего из этих частиц, при их переводе в другую фазу (она уже зависит от исходной и конечной концентраций). Допустим, что мы растворяем в воде газ, находящийся при 1 атм, в жидкости, где его

концентрация равна $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Энергия сжатия связана с увеличением концентрации газа от $1/22,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (1 моль газа при давлении 1 атм и температуре 0°C занимает объем 22,4 л) до $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Отсюда понятно, что эта составляющая суммарной энергии перевода частицы из газовой фазы в жидкость должна существенно зависеть от исходного и конечного состояния системы. Суммарная энергия, включающая обе составляющие, и есть свободная энергия гидратации. Если процесс проводить при давлении газа 1 атм и концентрации растворенных частиц $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, то получающаяся при этом свободная энергия называется стандартной свободной энергией гидратации.

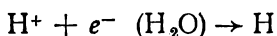
Из приведенного выше цикла искомая стандартная свободная энергия гидратации электрона (при концентрации его в растворе $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) будет равна

$$G_e = G_H - I - G_{H^+} - G_1.$$

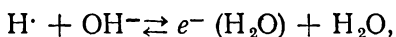
Величина стандартной свободной энергии ионизации атомарного водорода I определена довольно точно: она равна 13,6 эВ на 1 атом, или 314 ккал на 1 моль. Хорошо известна также стандартная свободная энергия гидратации ионов водорода G_{H^+} . Она равна 11,6 эВ, или 260,5 ккал $\times \text{моль}^{-1}$. Чтобы найти стандартную свободную энергию растворения атомарного водорода G_H , необходимо знать растворимость этого газа в воде, измерить которую не представляется возможным из-за высокой химической активности атомов водорода. Для такого расчета допускают, что растворимость атомарного водорода примерно такая же, как и других одноатомных газов, устойчивых в воде. Ими могут быть лишь инертные газы, растворимость которых колеблется от $3 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ для гелия до $1,5 \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ для аргона. В условиях равновесия, когда давление газа 1 атм, а концентрация в воде отвечает его растворимости, изменение свободной энергии переноса атомов водорода из газовой фазы в воду равно нулю. Если же мы хотим перевести атомарный водород из состояния равновесия (концентрация c_H) в стандартное состояние ($c_H = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), то мы должны затратить работу $-RT \ln c_H$. Это и есть энергия гидратации атомарного водорода. Подставляя $c_H = 0,001$, получаем $G_H = 4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, или 0,2 эВ на 1 атом.

Теперь для расчета G_e нам остается найти изменение

стандартной свободной энергии реакции взаимодействия гидратированного электрона с ионом водорода



Стандартное состояние соответствует концентрациям реагентов и продуктов реакции (гидратированного электрона, иона и атома водорода), равным 1 моль·л⁻¹. Написанная выше реакция является необратимой. Согласно термодинамике $G_1 = RT \ln K_1$, где K_1 — константа равновесия этого процесса. Ее можно найти, если известны константы скоростей прямой и обратной реакций. Для прямой реакции константа скорости была определена (см. ниже), и она равна $2 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Для обратной реакции константу скорости в кислой среде определить не удалось. Вместе с тем выше мы определили константу равновесия K реакции



которая равна $2 \cdot 10^4$ моль⁻¹ л. С другой стороны, хорошо известно ионное произведение воды $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ моль⁻¹·л. Тогда $K_1 = (K \cdot K_w)^{-1}$, и искомая стандартная свободная энергия G_1 будет равна — 11 ккал × моль⁻¹.

В итоге, складывая найденные значения свободных энергий, мы получаем стандартную свободную энергию гидратации электрона, которая равна — 36,5 ккал·моль⁻¹, или — 1,55 эВ. Отрицательное значение G_e говорит о более устойчивом состоянии электрона в воде, чем в вакууме.

Такой же расчет энергии сольватации электрона можно провести и для других жидкостей, однако для них, к сожалению, отсутствуют необходимые для этого численные значения термодинамических величин.

Структура гидратированного электрона

Теперь, после того как мы рассчитали свободную энергию гидратации электрона, возникает вопрос, велика или мала эта энергия по сравнению с энергией гидратации других заряженных частиц, например обычных ионов, с которыми мы имеем дело повседневно. Как правило, свободная энергия гидратации ионов возрастает с уменьшением их радиуса. У иона натрия или калия свободная энергия гидратации примерно такая же, как у гидратированного электрона, хотя кристаллографические радиусы этих ионов зна-

чительно превышают радиус свободного электрона. К еще более поразительному заключению мы придем, если сравним энергии гидратации электрона и протона. Точные расчеты показывают, и мы это видели выше, что свободная энергия гидратации протона составляет $260 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, или в 7 раз выше (по абсолютной величине) энергии гидратации электрона, хотя радиус протона значительно больше радиуса электрона.

Таким образом, электрон по своей способности гидратироваться в водной среде занимает особое положение. Будучи самой мелкой частицей, он тем не менее обладает сравнительно невысокой энергией гидратации. В чем причина такой аномалии? Чтобы ответить на этот вопрос, мы должны располагать некоторыми сведениями относительно структуры электрона в воде, которые могут быть получены различными физическими методами. Однако и этого оказывается недостаточно. Поскольку в воде «разглядеть» электрон довольно трудно, необходимо построить какую-то модель гидратированного электрона и с ее помощью рассчитать некоторые его свойства и, в частности, энергию гидратации. Если модель правильная, то рассчитанные на ее основе свойства электрона должны согласовываться с имеющимися экспериментальными данными.

Рассмотрим вначале структуру сольватированного электрона в жидком аммиаке, где ее из-за высокой стабильности сольватированного электрона очень легко исследовать обычными оптическими методами или методом ЭПР. Было обнаружено еще сравнительно давно, что при растворении щелочного металла в аммиаке наблюдается значительное объемное расширение раствора. Возрастание объема системы объясняют тем, что вокруг электрона в аммиаке образуется полость, размер которой можно оценить по увеличению объема раствора. Радиус такой полости составляет 3—4 Å. Этот важный экспериментальный факт послужил толчком к созданию полостной модели сольватированного электрона, которую с успехом стали применять и для гидратированного электрона. Однако здесь, к сожалению, ничего неизвестно о радиусе полости, измерить который по изменению объема водного раствора гидратированных электронов из-за низкой их концентрации и короткого времени жизни не представляется возможным. Можно вместе с тем предполагать, что в воде размер полости будет несколько меньше, чем в аммиаке. Дело в том, что о радиусе полости качественно можно судить по ве-

личине теплоты испарения жидкости и ее поверхностному натяжению. Обе величины в воде выше, чем в аммиаке.

Что же представляет собой полость? Это такое пространство в жидкости, где энергия электрона ниже, чем вне ее. Снижение энергии электрона вызвано тем, что он, как и всякая другая заряженная частица, создает вокруг себя электрическое поле, в которой ориентируются полярные молекулы воды или другого растворителя. В результате такой ориентационной, а также других видов поляризации (в частности, смещение электронных облаков в молекулах воды), в месте расположения электрона создается индуцированное электрическое поле, которое удерживает электрон как бы в ловушке.

Вместе с тем электрон не может находиться долго в такой ловушке. Под действием тепла он сравнительно быстро перескакивает из одной полости в другую. Сами же полости не остаются неизменными, они не имеют, в частности, строго фиксированного размера. Радиус полости носит распределенный характер, меняясь в пределах 2—3 Å. Это, в свою очередь, приводит к распределению энергии электрона в полости. Та энергия, которую мы рассчитали термодинамическим путем, представляет собой лишь среднее значение. Истинная же энергия гидратации меняется во времени и в пространстве. Такое свойство электрона отражается прежде всего в его спектре оптического поглощения, который имеет вид довольно широкой полосы, что указывает на разнообразные оптические переходы (рис. 2). Если бы электрон обладал строго определенной энергией, как, например, в атоме, то спектр оптического поглощения его имел бы значительно более узкие полосы.

Таким образом, благодаря наличию полостей можно объяснить сравнительно низкое значение энергии гидратации электрона. В этой полости электрон не имеет постоянного местоположения, он как бы размазан по всему ее пространству. Иными словами, электрон в жидкости можно рассматривать как заряженную частицу, радиус которой приблизительно равен радиусу полости. Тогда становится понятно, почему энергия гидратации электрона значительно ниже энергии гидратации протона. Последний, хоть и мелкая частица, все же крупнее электрона. Как известно из квантовой механики, более легкая частица (точнее, частица с меньшей массой) имеет более широкое распределение в пространстве или большую неопределенность в пространственной координате. Поэтому с учетом квантовых эффек-

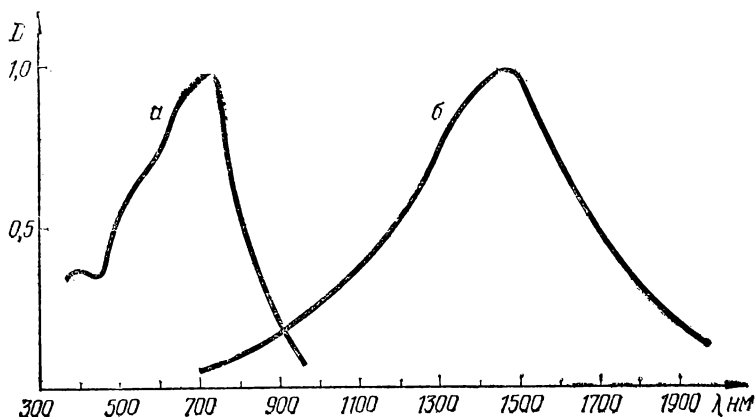


Рис. 2. Оптический спектр поглощения гидративного электрона (а), измеренный Э. Хартом и Дж. Боагом, и спектр поглощения сольватированного электрона в металл-аммиачном растворе (б). По оси абсцисс отложена длина волны в нанометрах ($1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$), по оси ординат — оптическая плотность раствора

тов эффективный радиус протона значительно меньше, чем электрона, и, следовательно, его энергия гидратации намного выше энергии гидратации электрона. Что касается остальных ионов, которые мы упоминали, то их эффективные радиусы совпадают с кристаллографическими, так как у таких тяжелых частиц квантовые эффекты проявляются значительно слабее, и неопределенность в координате очень мала.

Теория полости, несмотря на свою физическую ясность, не дает хорошего согласия с экспериментально найденными значениями радиуса полости и энергии гидратации. Она приводит к очень заниженным значениям G_e -, указывая тем самым, что здесь должен быть еще дополнительный вклад.

В более поздних исследованиях рассматривалась модель полярона, которая успешно применяется для описания поведения электрона в ионных кристаллах. По этой модели, потенциальную энергию электрона определяет только та часть поляризации, которая не может следовать за движением электрона (инерционная составляющая). Сюда относятся в основном ориентация молекул растворителя. Результаты этой теории согласуются со многими экспериментальными фактами.

Дж. Джортнер, как бы объединяя оба подхода, создал поляронную теорию полости, которая, по-видимому, в настоящее время является лучшим теоретическим описанием сольватированного электрона.

Анализ спектров поглощения гидратированного электрона

Как мы уже говорили, о структуре электрона в жидкости можно судить по спектрам поглощения. Почти во всех системах сольватированные электроны имеют одиночные бесструктурные полосы поглощения (см. рис. 2), простирающиеся от инфракрасной области в ультрафиолетовую. Поглощение света связано с переходом электрона из основного состояния в полости в возбужденное. Спектры характеризуются максимумом, который расположен в случае воды при 7200 Å, а для сольватированного электрона в аммиаке при 14 000 Å. Для других растворителей форма спектра такая же, а максимумы располагаются в другом месте (табл. 1). Интенсивность поглощения быстро возрастает со стороны коротких длин волн и медленно падает в длинноволновой части спектра. По положению максимума поглощения можно судить, правда, приблизительно, о разности энергий основного (1s) и возбужденного (2p) состояний. Чем она выше, тем в более коротковолновой области наблюдается максимум. Ширина полосы характеризует степень несвязности основного и возбужденного состояний. Она тем шире, чем сильнее делокализован электрон в растворе, то есть чем больше размер полости.

Т а б л и ц а 1

Максимумы спектров поглощения сольватированного электрона в различных жидкостях

Жидкость	$\lambda_{\text{макс}}, \text{Å}$
Вода	7 200
Аммиак	14 000
Метанол	6 300
Этанол	7 000
Диоксан	11 000
Диоксан+74% воды	7 200

Спектр поглощения гидратированного электрона становится заметно шире с увеличением температуры, а максимум смещается в сторону меньших энергий. В диапазоне температур 4—90 °C сдвиг максимума составляет 0,003 эВ на 1 град. Смещение очень незначительное и дает основание считать, что структура гидратированного электрона остается практически неизменной. Такая же картина влияния температуры на спектры поглощения наблюдается и для других полярных растворителей (аммиак, спирты, амины), где могут существовать сольватированные электроны.

Если теперь увеличить давление, то спектр будет немного искажаться. При давлении 1000 атм наблюдается смещение максимума поглощения в синюю область примерно на 100 Å. Такой сдвиг легко понять на основании модели полости, размер которой с ростом давления становится меньше, а энергия перехода из основного состояния в возбужденное при этом возрастает.

На положение максимума спектра поглощения гидратированного электрона оказывает влияние также и состав раствора. С увеличением концентрации электролита спектр смещается в коротковолновую область. Эффект электролита связан с изменением структуры воды, которая при более высокой концентрации электролита создает для электрона более глубокую ловушку, то есть опять энергия перехода из основного состояния в возбужденное возрастает.

Совсем недавно было обнаружено, что оптический спектр поглощения сольватированного электрона в ряде жидкостей имеет тонкую структуру, то есть на самом деле он не представляет собой ту плавную кривую, что изображена на рис. 2, а состоит из трех перекрывающихся полос. Пока полностью объяснить эту особенность спектра не удалось, но можно предполагать ее связь с особой формой самой полости, которая, в частности, может быть и не сферической, как это считается в теории.

Заканчивая рассказ об оптических свойствах гидратированного электрона, отметим одно немаловажное обстоятельство. Именно оптическим методом впервые был обнаружен электрон в воде. С помощью этих же подходов в последнее время удалось оценить время гидратации электрона, измерение которого до недавнего времени, казалось, лежит за пределами экспериментальных возможностей. Применение импульсной лазерной техники позволило тем

не менее заметить, что электрон в воде гидратируется за времена порядка 10^{-11} — 10^{-12} с.

В пользу модели полости гидратированного электрона говорят также спектры ЭПР — одно из наиболее мощных средств исследования электронной структуры жидкостей и твердых тел. Спектр ЭПР электрона в воде показывает, что здесь отсутствует взаимодействие электрона с ядром атома кислорода или водорода в молекуле воды. Иными словами, находясь в полости, электрон ведет себя с точки зрения ЭПР как свободный электрон.

В табл. 2 приведены основные физико-химические свойства гидратированного электрона; некоторые из них были рассмотрены в настоящей главе.

Т а б л и ц а 2

Свойства гидратированного электрона

Свойство	Значение
Заряд (в зарядах протона)	—1
Радиус распределения заряда, Å	2,8—3,0
Коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Эквивалентная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	190
Подвижность, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Свободная энергия гидратации, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	—36,5
Энтропия гидратации, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$	—1,9
Энтальпия гидратации, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	—38
Стандартный потенциал реакции $e^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2$, В	—2,8
Время жизни электрона в воде, 10^{-9} с	1

Коэффициент диффузии гидратированного электрона, как и его подвижность, находили по изменению электропроводности облученных водных растворов. Энтропия гидратации и радиус гидратированного электрона рассчитаны теоретически исходя из модели поляронной полости. Стандартный потенциал реакции $e^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2$ будет рассчитан в следующей главе.

ХИМИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА

Гидратированный электрон — химическая частица

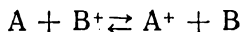
Большинство химических реакций сводится к передаче электрона от одной молекулы или атома к другому. Электрон от реагента-донора может отщепляться, если к последнему непосредственно подойдет другой реагент — акцептор электрона. При этом реакция может произойти, а может и нет. Она произойдет в том случае, если энергия сродства электрона к акцептору превысит потенциал ионизации донора.

Сольватированный и, в частности, гидратированный электроны, как правило, выступают в роли доноров. Гидратированный электрон во многих химических реакциях является сильным восстановителем. Переход электрона из полости, в которой он находится, на акцептор возможен в том случае, если имеет место выигрыш в свободной энергии процесса, то есть когда энергия сродства электрона к акцептору превышает по абсолютной величине потенциал ионизации гидратированного электрона или свободную энергию его гидратации.

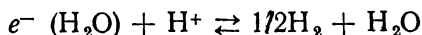
Особый интерес, который вызывает к себе гидратированный электрон со стороны химиков, вызван, по-видимому, тем, что он представляет собой простейший пример слабо-связанного электронного донора, и его по отношению к разнообразным реакциям можно считать как бы модельным реагентом. Обширный экспериментальный материал по реакционной способности гидратированного электрона, полученный за последние 15 лет, обогатил исследователей информацией не только о механизме передачи электрона в полярной среде, но и о природе самих акцепторов гидратированного электрона.

Какой восстановитель самый сильный?

Когда мы говорим, что вещество А является более сильным восстановителем, чем вещество В, то это означает следующее. При взаимодействии вещества А с окисленной формой В⁺ электрон передается легче, чем от вещества В к окисленной форме А⁺. Такую реакцию символически можно представить следующим уравнением



Рассмотрим конкретный пример реакции с участием гидратированного электрона



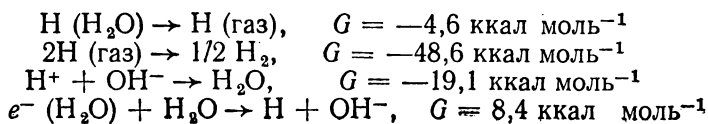
Здесь гидратированный электрон $e^- (\text{H}_2\text{O})$ восстанавливает ион водорода, превращаясь в окисленную форму, которой является вода. С другой стороны, молекула водорода также является восстановителем; она восстанавливает молекулу воды до гидратированного электрона, превращаясь в сопряженную окисленную форму — ион водорода. Таким образом, в написанной реакции имеются два восстановителя (гидратированный электрон и молекула водорода) и два окислителя (ион водорода и молекула воды).

Пусть в первый момент в нашем распоряжении имеются лишь гидратированные электроны и ионы водорода. В этом случае реакция довольно быстро начнет протекать в сторону образования молекулярного водорода. В условиях равновесия скорости реакций в обе стороны становятся равными, то есть окисление молекулярного водорода молекулами воды с образованием гидратированного электрона и обратная ей реакция протекают с одинаковыми скоростями. Иными словами, в равновесных условиях молекулярный водород обладает такой же восстановительной силой, что и гидратированный электрон, хотя концентрация последнего по сравнению с концентрацией растворенного в воде H_2 ничтожно мала. В условиях равновесия изменение свободной энергии написанной выше реакции равно нулю. Если увеличить концентрацию электронов в воде, то реакция начнет протекать вправо, а свободная энергия процесса будет уменьшаться. Вообще все химические реакции произвольно протекают в направлении, когда свободная энергия системы уменьшается, то есть $\Delta G < 0$.

Чтобы сравнить между собой два восстановителя (в нашем случае гидратированный электрон и молекулярный водород), нам надо ввести их в раствор при строго определенных концентрациях, которые называют стандартными (точно так же, как мы делали при расчете стандартной энергии гидратации). Их можно выбрать условно. Например, для гидратированного электрона и иона водорода — это 1 моль·л⁻¹, а для молекулярного водорода — 1 атм. Тогда изменение стандартной свободной энергии процесса нам скажет, какой из восстановителей в данных стандартных условиях сильнее. Если $\Delta G < 0$, то гидратированный

электрон восстанавливает ион водорода до H_2 ; если же наоборот, $\Delta G > 0$, то имеет место обратная реакция.

Суммарную реакцию можно разбить на отдельные стадии, для которых известны соответствующие изменения стандартной свободной энергии:



Отсюда для нашей суммарной реакции получаем изменением свободной энергии $\Delta G = -63,9 \text{ ккал моль}^{-1}$.

Эту же реакцию можно осуществить и электрохимически, если электрон передавать иону водорода не непосредственно «из рук в руки», а через электрические провода с помощью гипотетического элемента, изображенного на рис. 3. Он представляет собой сосуд с полупроницаемой перегородкой, разделяющей его на два пространства. Одно из них содержит раствор гидратированного электрона в воде и такое же количество ионов калия (раствор здесь остается электрически нейтральным). Другое электродное полупространство представляет собой обычный стандартный водородный электрод. В нем содержится 1 М-ный раствор соляной кислоты, в который опущена пратинированная платиновая проволока, непрерывно омываемая водородом. Если теперь мы опустим в раствор гидратированного электрона, концентрация которого $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, медный провод, а затем между этим электродом и водородным включим вольтметр, то прибор покажет нам напряжение — 2,8 В (отрицательный полюс будет на медном электроде). При прохождении через внешнюю цепь одного Фарадея электричества, что составляет 96 500 К и соответствует реакции 1 моля гидратированного электрона с 1 молем ионов водорода, мы совершим работу 63,9 ккал, то есть в точности равную изменению свободной энергии нашей реакции.

Металл, опущенный в раствор гидратированного электрона, концентрация которого составляет $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, представляет собой не что иное, как обратимый стандартный «электронный» электрод, потенциал которого относительно нормального водородного электрода равен —2,8 В. Следует еще раз подчеркнуть, что изображенный на рис. 3 электронный электрод реально создать невозможно из-за очень короткого времени жизни гидратированного элект-

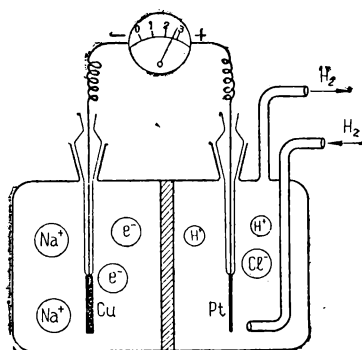


Рис. 3. Схема гальванического элемента, содержащего «электронный» электрод (левое полупространство). В правое полупространство заливается 1 М-ный раствор HCl. На электродах протекают реакции: $e^- (H_2O) \rightleftharpoons e^- (\text{металл})$, $H^+ + e^- (\text{металл}) \rightleftharpoons 1/2 H_2$. Суммарная реакция: $H^+ + e^- (H_2O) \rightleftharpoons 1/2 H_2$

рона. В других растворителях (аммиак, диметилфосфортриамид и некоторые другие) такого рода электронные электроды реализуются без всякого труда.

Восстановительные или окислительные свойства систем теперь можно сравнивать по величине стандартного потенциала. Если он отрицателен, то в стандартных условиях восстановленная форма данной редокс-системы является более сильным восстановителем, чем молекулярный водород при давлении 1 атм, а окисленная форма — более слабый окислитель, чем ион водорода. Если мы сравним между собой значения стандартных потенциалов различных систем, то легко видеть (табл. 3), что металлический калий является более сильным восстановителем, чем гидратированный электрон, а электрон более сильным восстановителем, чем атомарный водород. В стандартных условиях написанные ниже реакции будут протекать в сторону, указанную стрелками.

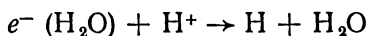
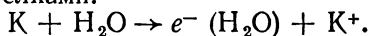


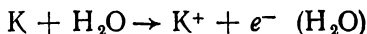
Таблица 3

Стандартные электродные потенциалы некоторых систем (относительно нормального водородного электрода)

Система	K/K^+	$e^- (M)/e^- (H_2O)$	H/H^+	Fe/Fe^{2+}	Ag/Ag^+	Cl^-/Cl_2
Потенциал, В	—2,9	—2,8	—2,2	—0,44	+0,8	+1,36

Как видно из таблицы, окислительно-восстановительный потенциал калия, а также некоторых других щелочных

металлов (Cs, Rb) более отрицателен, чем потенциал электронного электрода. Поэтому катионы этих металлов при их концентрации порядка 1 моль·л⁻¹ и ниже не могут быть восстановлены гидратированным электроном до атомов. Наоборот, имеет место обратная реакция:



И если электрон был бы устойчив химически, как, например, в аммиаке, то мы заметили бы изменение окраски раствора.

Величина стандартного электродного потенциала или изменение стандартной свободной энергии процесса указывает лишь направление его протекания и ничего не говорит нам о его скорости. Чтобы произошла реакция между гидратированным электроном и какой-либо частицей, электрон должен преодолеть некий потенциальный барьер, высота которого является энергией активации данной реакции. В общем случае константа скорости реакции гидратированного электрона с акцептором описывается уравнением Аррениуса

$$k = Z \exp (-A/RT),$$

где Z — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры, A — энергия активации реакции.

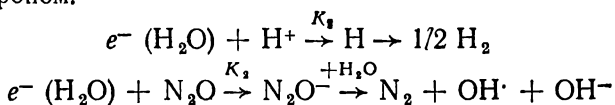
Существует ли какая-нибудь связь между энергией активации A и термодинамическими характеристиками данного процесса? В общем случае такую связь установить трудно. Имеется, однако, эмпирическое соотношение Бренстеда — Поляни — Семенова, по которому изменение теплового эффекта процесса на ΔH приводит к изменению его энергии активации на $\alpha \Delta H$. Коэффициент α , как правило, меньше 1 и больше 0. Отсюда можно ожидать, что между абсолютными значениями H и A существует линейная связь, хотя в действительности такую корреляцию удалось установить лишь для небольшого числа реакций. Это можно объяснить прежде всего зависимостью коэффициента α от природы самой реакции.

Наличие прямой пропорциональности между ΔA и ΔH дает возможность оценить величины энергий образования продуктов взаимодействия различных веществ с гидратированным электроном, которые, как правило, являются свободными радикалами и поэтому неустойчивы в растворе. Для этого достаточно измерить константу скорости процесса при разных температурах и из ее темпера-

турной зависимости рассчитать энергию активации; после этого найденную энергию активации сравнивают с энергией активации реакции, для которой известна теплота процесса. Пользуясь затем соотношением Бренстеда — Поляни — Семенова, вычисляют искомую энергию Н. В данной роли гидратированный электрон весьма ценен, так как он является уникальным инструментом, позволяющим определять термодинамические свойства свободных радикалов.

Методы определения констант скоростей захвата гидратированного электрона акцепторами

До открытия спектра оптического поглощения гидратированного электрона единственным способом сравнения реакционной способности разных веществ относительно гидратированного электрона было определение относительных констант скоростей методом конкурирующих акцепторов. Суть метода заключается в следующем. Допустим, что в растворе имеются два акцептора гидратированных электронов — ион водорода и молекула закиси азота, для которых имеют место следующие реакции с гидратированным электроном:



Они приводят к разным конечным продуктам. Если через $g(e^-)$ обозначить радиационный выход электронов (что характеризует скорость генерации электронов в растворе, отнесенную к какой-то постоянной дозе), то имеет место простое соотношение

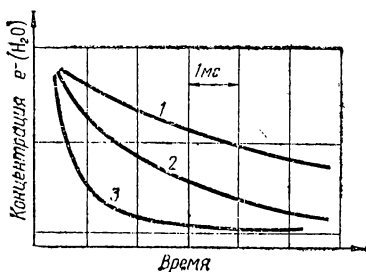
$$g(e^-) = k_1 [e^-][H^+] + k_2 [e^-][N_2O],$$

где k_1 и k_2 — константы скорости взаимодействия гидратированного электрона соответственно с ионом водорода и с закисью азота, $[e^-]$, $[H^+]$ и $[N_2O]$ обозначают концентрации гидратированного электрона, иона водорода и закиси азота. Отсюда легко находится выход азота и водорода

$$g(N_2) = \frac{g(e^-)}{1 + k_1 [H^+]/k_2 [N_2O]},$$

$$g(H_2) = \frac{1/2 g(e^-)}{1 + k_2 [N_2O]/k_1 [H^+]},$$

Рис. 4. Типичные кривые исчезновения гидратированного электрона, полученные на установке, изображенной на рис. 1. Кривая 1 относится к раствору, тщательно очищенному от кислорода; кривая 2 — к раствору, содержащему кислород в количестве 10^{-8} моль·л⁻¹; кривая 3 — к раствору, содержащему кислород в количестве 10^{-7} моль·л⁻¹



а зная одну из этих величин, нетрудно рассчитать отношение констант

$$k_1/k_2 = \left(\frac{g(e^-)}{g(N_2)} - 1 \right) \frac{[N_2O]}{[H^+]}$$

Таким образом, если нам известен выход азота или водорода, то по полученной формуле легко найти отношение констант скоростей захвата гидратированного электрона этими двумя акцепторами. Сравнивая таким же образом другие пары акцепторов, мы можем рассчитать относительные константы для многих интересующих нас веществ. Метод нетрудно распространить и на фотоэлектрохимические системы, где выход веществ регистрируют по величине фототока, что значительно удобнее и точнее радиационно-химических измерений. Эту модификацию метода конкурирующих акцепторов мы рассмотрим в следующем разделе.

Вместе с тем описанный метод позволяет определять лишь относительные константы скоростей. Чтобы знать их абсолютные значения, необходимо каким-либо независимым путем найти такую константу хотя бы для одного из веществ. Наиболее распространенным способом определения абсолютных значений констант скоростей захвата электрона акцепторами является метод оптического поглощения. Как мы видели (см. рис. 2), гидратированный электрон характеризуется широким спектром поглощения. Для регистрации изменения оптического поглощения во времени, которое связано с исчезновением гидратированного электрона в результате химических реакций, выбирают длину волны света таким образом, чтобы возникающие продукты реакции не поглощали свет в этой области спектра.

Типичные кривые спада оптического поглощения гидра-

тированного электрона, которые фактически отражают изменение его концентрации в растворе, показаны на рис. 4. Как видно из этого рисунка, с увеличением концентрации кислорода в растворе, который является очень активным акцептором, спад концентрации электрона происходит быстрее. Как оценить из приведенных графиков константу скорости взаимодействия электрона с кислородом? Дело осложняется тем, что исчезновение электрона вызвано не только реакцией с молекулами кислорода, но также с самим растворителем — водой и присутствующими в воде примесями. Эту суммарную скорость исчезновения гидратированного электрона математически можно представить следующим образом:

$$\frac{d[e^-]}{dt} = -(k_{\Pi} [\Pi] + k_{O_2} [O_2]) [e^-],$$

где $[e^-]$ — концентрация гидратированного электрона в растворе в момент времени t , k_{Π} — константа скорости его взаимодействия с примесями, концентрация которых $[\Pi]$, k_{O_2} — константа скорости реакции гидратированного электрона с кислородом.

Решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$\ln \frac{[e^-]}{[e^-]_0} = -(k_{\Pi} [\Pi] + k_{O_2} [O_2]) t,$$

где через $[e^-]_0$ мы обозначили начальную концентрацию гидратированного электрона, отвечающую моменту включения импульса облучения. Поскольку оптическая плотность D пропорциональна концентрации электронов в растворе, то это уравнение можно представить таким образом:

$$2,3 \lg \frac{D_0}{D} = (k_{\Pi} [\Pi] + k_{O_2} [O_2]) t.$$

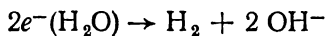
Из наклона прямой, построенной в координатах $\lg D - t$, находится сумма $k_{\Pi} [\Pi] + k_{O_2} [O_2]$. В отдельности величины k_{Π} и k_{O_2} рассчитывают из кривых $\lg D - t$, полученных при разных концентрациях кислорода. Значения констант скоростей захвата гидратированного электрона для некоторых акцепторов приводятся в табл. 4.

Константы скоростей взаимодействия гидратированного электрона с акцепторами

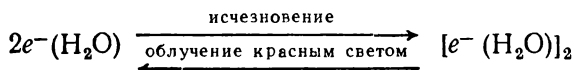
Акцептор	k , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹
H ₂ O	16
H ⁺	$2 \cdot 10^{10}$
O ₂	$2 \cdot 10^{10}$
N ₂ O	$8 \cdot 10^9$
Ag ⁺	$3,6 \cdot 10^{10}$
NO ₃	$8,5 \cdot 10^9$
CCl ₄	$3 \cdot 10^{10}$
Cl ⁻	10^4
Анилин	$2 \cdot 10^7$
Ацетон	$5,6 \cdot 10^9$

Некоторые реакции гидратированного электрона

Наиболее интересной реакцией является исчезновение гидратированного электрона по механизму второго порядка



Предполагается, что эта реакция протекает с образованием промежуточной частицы — биэлектрона $[e^-(H_2O)]_2$, который далее взаимодействует с водой. Подтверждением образования биэлектрона в воде служат эксперименты по флеш-фотолизу. В этих опытах щелочные растворы облучали импульсами ультрафиолетового света. Образующиеся при этом гидратированные электроны исчезали по закону второго порядка (скорость изменения оптического поглощения была пропорциональна квадрату мгновенной концентрации электронов). Спустя $0,5 \cdot 10^{-8}$ с, когда почти все гидратированные электроны исчезли, раствор освещали импульсами красного света и вновь обнаружили характерный спектр поглощения гидратированного электрона. Полученный результат можно объяснить наличием равновесия в системе, где отсутствуют акцепторы

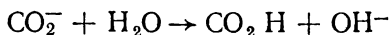


Константа скорости исчезновения $e^-(H_2O)$ очень велика и составляет $0,5 \cdot 10^{10}$ моль⁻¹ · с⁻¹ · л.

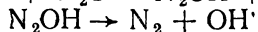
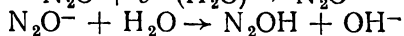
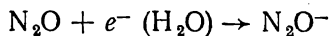
Реакция гидратированного электрона с молекулами воды определяет максимальное время жизни электрона в воде. Благодаря низкому значению константы скорости этой реакции (см. табл. 4) электрон можно наблюдать сравнительно долго по интенсивной полосе поглощения и, таким образом, изучать его физико-химические свойства. Однако реакция в значительной степени маскируется другими процессами, в которых может принимать участие гидратированный электрон. Поэтому определить константу ее скорости оказалось далеко не легким делом. Для этого необходимо было тщательно очищать растворы от кислорода и других примесей, которые захватывают электрон более эффективно, чем вода. После тщательно проведенных экспериментов константу скорости удалось определить достаточно надежно. Это значение приводится в табл. 4. Опыты, проведенные с тяжелой водой D_2O , где атомы легкого водорода заменены на дейтерий, показали, что скорость захвата электрона здесь более чем на порядок ниже, чем в обычной воде.

С гидратированным электроном могут реагировать сотни неорганических соединений. Диапазон констант скоростей меняется от 10^{11} л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, что отвечает уже диффузионным процессам, до 1,3 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ для реакции гидратированного электрона с тяжелой водой. Пожалуй, легче назвать те неорганические соединения, которые не вступают в реакцию с гидратированным электроном, чем его акцепторы. В реакцию с электроном не вступают ионы галоидов, у которых внешняя электронная оболочка полностью заполнена, высокоокисленные ионы типа SO_4^{2-} , ClO_4^- , PO_4^{3-} , а также инертные газы. В большинстве случаев первичные продукты реакций представляют собой свободные радикалы и являются неустойчивыми в водных растворах, претерпевая дальнейшие превращения. Такими реакциями могут быть следующие.

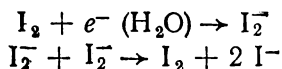
1. Протонирование



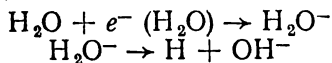
2. Протонирование с диссоциацией



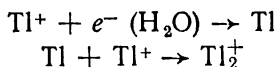
3. Диспропорционирование



4. Диссоциация



5. Ассоциация



Некоторые промежуточные продукты, например H° или N_2OH , являются короткоживущими (время их жизни составляет 10^{-9} — 10^{-10} с). Другие, такие, как I_2^- и Zn^+ , могут жить значительно дольше (до 10^{-5} — 10^{-4} с), и их легко обнаружить сравнительно простыми экспериментальными методами.

В отличие от воды ион водорода вступает в реакцию с гидратированным электроном с очень высокой скоростью, константа которой в разбавленных растворах достигает $2 \cdot 10^{10}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Энергия активации этой реакции сравнительно невелика — 3,2 ккал·моль $^{-1}$. Интересно заметить, что так называемые «сухие» электроны, которые являются предшественниками гидратированных, с ионами водорода практически не реагируют, хотя они успешно взаимодействуют с такими акцепторами, как Cd^{2+} , Ag^+ , NO_3^- .

Реакцию гидратированного электрона с ионом водорода можно рассматривать как частный случай более общей реакции типа $e^-(\text{H}_2\text{O}) + \text{HX} \rightarrow \text{HX}^- \rightarrow \text{H} + \text{X}^-$, где HX — любая протонсодержащая кислота, например HF , NH_4^+ , H_3PO_4 и т. д. Установлено, что между константами скоростей реакции $e^-(\text{H}_2\text{O})$ с такими кислотами k и их константами диссоциации K существует определенное соотношение (рис. 5)

$$\lg k = -\alpha pK,$$

где $pK = -\lg K$, а коэффициент α отвечает неравенству $0 < \alpha < 1$. Это соотношение называется соотношением Бренстеда. Таким образом, кислота, легче отдающая протон, обладает более высокой реакционной способностью по отношению к гидратированному электрону.

К настоящему времени исследованы реакции гидратированного электрона более чем с 250 неорганических соединений. Эти данные в значительной степени обогатили наши знания в области неорганической химии. В частности, они

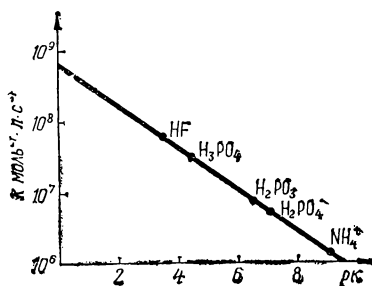


Рис. 5. Реакционная способность неорганических протонсодержащих кислот по отношению к гидратированному электрону

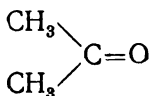
позволили обнаружить и изучить большое число новых неорганических соединений в водных растворах.

Еще большее число акцепторов мы встречаем среди органических соединений. Скорость реакций гидратированного электрона с органическими веществами определяется наличием в молекуле определенных функциональных групп. Продукт реакции является свободным радикалом, который в водном растворе может существовать определенное время в зависимости от природы органической молекулы. В конце концов он вступает во вторичные реакции, давая продукты восстановления исходного органического вещества.

Наше рассмотрение мы начнем с органических веществ, которые с гидратированным электроном практически не взаимодействуют. Сюда относятся углеводороды, спирты, эфиры, сахара, амины. В водных растворах этих веществ электрон гибнет с той же скоростью, что и в чистой воде, то есть он фактически вступает в реакцию с молекулами воды.

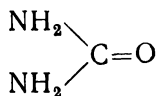
Соединения, содержащие двойную связь, реагируют с электроном лишь при наличии электрооттягивающего заместителя. Так, непредельные углеводороды практически инертны по отношению к электрону, тогда как непредельные кислоты или галоидзамещенные соединения легко вступают в реакцию с ним.

Наибольшей реакционной способностью обладает карбонильная группа, однако ее активность в значительной степени зависит от природы соседней группы. Например, константа скорости захвата электрона молекулой ацетона



35

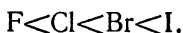
на четыре-порядка выше, чем молекулой мочевины, где метильные группы заменены на аминные



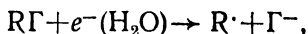
Влияние природы заместителя на константу скорости объясняют тем, что разные заместители по-разному воздействуют на длину связи $\text{C}=\text{O}$. Когда длина связи уменьшается, электронная плотность на π -орбитали возрастает, что приводит к снижению вероятности присоединения электрона к двойной связи карбонильной группы.

Определенный интерес представляют реакции гидратированного электрона с карбоновыми кислотами, константы скоростей которых можно интерпретировать в соответствии с соотношением Бренстеда (см. рис. 5). В этом случае мы предполагаем, что реакционным центром молекулы кислоты является водородный атом карбоксильной группы. Рассмотрим, к примеру, три кислоты — янтарную, уксусную и муравьиную, которые имеют pK , равные соответственно 5,6, 4,75 и 3,75. Константа скорости захвата гидратированного электрона должна возрастать от янтарной кислоты к муравьиной. На самом деле для этих кислот константы скоростей равны соответственно $1 \cdot 10^8$, $1,8 \cdot 10^8$ и $1,8 \cdot 10^8$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Очевидно, что реакционная способность карбоновых кислот относительно гидратированного электрона обусловлена наличием в них карбонильной функциональной группы. Собственно же кислотные свойства их имеют второстепенное значение.

Галогидсодержащие алифатические соединения обладают реакционной способностью по отношению к гидратированному электрону в зависимости от природы электрофильного реакционного центра, роль которого играют атомы галогенов:



При захвате электрона образуются свободные радикалы:



которые в растворе могут рекомбинировать или вступать в реакцию с другими веществами.

Можно привести еще много примеров реакций гидратированного электрона с органическими веществами, вклю-

чающими алифатические, ароматические, гетероциклические соединения. Для всех этих веществ наблюдается прекрасная корреляция между их реакционной способностью и внутримолекулярным распределением электронов.

Вреден ли электрон для живой клетки?

Особый интерес представляют реакции гидратированного электрона с составными частями нуклеиновых кислот и протеинов — основных компонентов живой клетки. Здесь можно ожидать качественного и, возможно, количественного соответствия между тенденцией этих веществ присоединять электрон в различных окислительно-восстановительных процессах, которые протекают в живых организмах, их реакциями с гидратированным электроном. В данном случае информация о реакциях гидратированного электрона с биомолекулами поможет понять нам те радиобиологические процессы, которые происходят в облученных клетках. Вместе с тем живые системы устроены таким образом, что концентрация активных частиц, например в ядре клетки, существенно отличается от тех концентраций, с которыми привыкли иметь дело исследователи в области радиационной химии и, в частности, химии гидратированного электрона. Поэтому выводы, которые получены на основании исследования реакций $e^-(H_2O)$ с биологически активными веществами, переносить на живые объекты следует крайне осторожно.

Входящие в живую клетку углеводы, жирные кислоты и стероиды практически не реагируют с гидратированным электроном, и они поэтому не составляют заметной конкуренции находящимся в клетке более реакционноспособным веществам.

Некоторые аминокислоты практически не вступают в реакцию с гидратированным электроном, тогда как другие, особенно содержащие ароматические заместители, обладают очень высокой активностью. Пептиды значительно реакционноспособнее аминокислот. Их активность определяется аммониевой, а не карбонильной группой. При переходе от аминокислот к пептидам появляются стерические факторы, определяющие реакционную способность этих соединений. Например, полилизин в нейтральном растворе имеет более высокую константу скорости реакции с гидратированным электроном, чем лизин. Такая высокая (более чем на три порядка) активность полимера, вероятно, свя-

зана с положительным мультизарядом полилизина, который создает поле, притягивающее гидратированный электрон. С увеличением концентрации электролита происходит экранирование заряда полимера, что приводит к снижению скорости реакции.

Влияние конфигурации молекул на реакциюную способность очень ярко проявляется у протейнов. Так, активность рибонуклеазы и коллагена меняется в 10 раз при переходе от беспорядочных колец к вытянутым цепям или спиральям. Очень хорошо с гидратированным электроном реагирует молекула ДНК, в которой содержится много активных функциональных групп. Константа скорости реакции в этом случае достигает $10^{12} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Поскольку все азотистые основания молекулы ДНК обладают высоким сродством к электрону, в настоящее время трудно сказать, какое именно из четырех пуриновых оснований является главным акцептором электрона.

Мы не можем также с уверенностью ответить на вопрос, какова дальнейшая судьба электрона, захваченного молекулой ДНК. При облучении клетки, когда в растворе становится много радикалов OH^\cdot , электроны быстро ими захватываются и таким образом быстро удаляются из молекул ДНК, не успев их разрушить. Многие склонны считать, что электроны играют второстепенную роль в процессах «повреждения» молекул ДНК в ядре клетки. По-видимому, из всех продуктов радиолиза гидратированный электрон наиболее безвреден.

Механизм реакций гидратированного электрона

Познакомившись с некоторыми химическими реакциями гидратированного электрона, рассмотрим теперь сам механизм этих реакций и различные факторы, влияющие на скорость их протекания. Реакции гидратированного электрона с различными веществами представляют собой простейшие реакции электронного переноса в растворе. Они не сопровождаются разрывом и образованием новых химических связей, что характерно для большинства химических реакций между обычными молекулами. Как уже отмечалось, реакции электронного переноса особенно важную роль играют в таких биологических процессах, как фотосинтез, окислительное фосфорилирование и другие. Детальный механизм реакций электронного переноса изучен еще недостаточно, поэтому исследование механизма реакций с

участием гидратированного электрона очень важно для понимания поведения молекул-акцепторов в полярной среде.

Рассмотрим прежде всего влияние концентрации или, точнее, ионной силы раствора на скорость взаимодействия электронов с акцепторами. Такие исследования начались сразу же после того, как появились первые доказательства существования гидратированного электрона. Вместе с тем сравнительно давно уже известно, что скорости реакций в растворе зависят от заряда вступающих в реакцию частиц и концентрации электролита — фона. Для водного раствора зависимость константы скорости от ионной силы описывается известным уравнением Брендстеда—Бьеррума

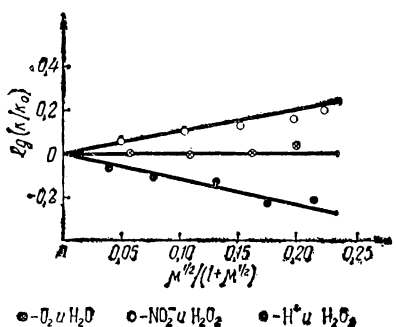
$$\lg(k/k_0) = 1,02z_e - z_A \frac{\mu^{1/2}}{1 + a\mu^{1/2}},$$

где z_e — заряд гидратированного электрона, z_A — заряд частицы, вступающей с ним в реакцию, a — параметр, характеризующий расстояние наибольшего сближения реагентов, μ — ионная сила раствора, которая равна $\sum c_i z_i$, c_i — концентрация иона i , z_i — его заряд. Суммирование ведется по всем присутствующим в растворе ионам; k — константа скорости при ионной силе μ , k_0 — та же константа при $\mu=0$.

Физический смысл написанного уравнения заключается в следующем. Для того чтобы две заряженные частицы прореагировали между собой, они должны подойти друг к другу на определенное расстояние. В растворе электролита каждая заряженная частица окружена ионной атмосферой, радиус которой тем меньше, чем выше ионная сила. Ионная атмосфера практически полностью экранирует заряд центрального иона. Допустим, что в реакцию вступают заряженная и нейтральная частицы. В этом случае между ними нет электростатического взаимодействия, препятствующего или, наоборот, способствующего их сближению. Ионная атмосфера не должна сказываться на константе скорости. И действительно, как следует из уравнения, при $z_A=0$ (нейтральный акцептор) $k=k_0$, то есть константа скорости не зависит от концентрации электролита.

Пусть теперь электрон в растворе реагирует с положительно заряженным акцептором, например с ионом водорода. Если бы не было ионной атмосферы вокруг этих частиц, то они, будучи противоположно заряжены, быстро бы приблизились друг к другу, и скорость их взаимодействия была бы максимальной. Ионная атмосфера сильно снижает элект-

Рис. 6. Влияние ионной силы на отношение констант скорости реакции гидратированного электрона



ростатическое притяжение между $e^-(\text{H}_2\text{O})$ и H^+ , что приводит к уменьшению константы скорости с увеличением ионной силы раствора. И действительно, уравнение при противоположных знаках z_e и z_A приводит к отрицательному значению величины $\lg(k/k_0)$, то есть к снижению константы скорости реакции. При взаимодействии гидратированного электрона с отрицательно заряженным акцептором (ионы NO_3^- , NO_2^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) ионная атмосфера, наоборот, облегчает сближение частиц, и с увеличением ионной силы константа скорости возрастает.

На первом этапе исследования свойств гидратированного электрона опыты по влиянию ионной силы на константу скорости захвата электрона разными акцепторами имели принципиальное значение, так как они позволили определить знак заряда той частицы-восстановителя, которая считалась гидратированным электроном лишь гипотетически.

В первых экспериментах такого типа, которые проводились в 1962 году, еще не могли измерять абсолютных констант скоростей захвата, а использовали знакомый нам уже метод конкурирующих акцепторов, который дает лишь отношение констант скоростей захвата электрона акцепторами А и В: k_A/k_B . Суть опыта заключалась в измерении этого отношения при разных значениях ионной силы раствора. В качестве акцептора В, который был акцептором сравнения, применяли перекись водорода, для которой k_B не зависит от ионной силы. Поэтому изменение величины k_A/k_B с ионной силой отражает фактически влияние последней на константу k_A . В качестве акцептора А применяли NO_2^- , O_2 и H^+ . Результаты этих опытов приведены на рис. 6. Полученные прямые линии количественно описывают предска-

занную зависимость, имея наклоны 0, +1 и —1 в зависимости от заряда акцептора А. Так был установлен заряд гидратированного электрона, равный —1.

Написанное уравнение для константы скорости как функции ионной силы справедливо лишь в условиях, когда время жизни гидратированного электрона в растворе значительно превышает время релаксации ионной атмосферы, которое в 1 М-ном растворе однозарядного электролита составляет порядка 10^{-9} с. Когда ионная атмосфера не успевает образовываться вокруг электрона, абсолютная величина наклона прямой $\lg(k/k_0) - \mu^{1/2}/(1+\mu^{1/2})$ снижается, и на скорость процесса влияет лишь ионная атмосфера реагирующего с электроном иона.

Кроме того, написанное соотношение для константы скорости выполнимо лишь в сравнительно разбавленных растворах. При высокой концентрации электролита появляются новые эффекты, которые не учитываются классической теорией Бренстеда—Бьеррума. В частности, снижается константа скорости взаимодействия гидратированного электрона с нейтральными акцепторами. При высоких концентрациях становится существенным снижение коэффициента диффузии гидратированного электрона и других ионов. В результате может наступить диффузионный контроль, когда скорость суммарного процесса ограничена скоростью подвода реагентов друг к другу.

Остановимся теперь на одной особенности реакций захвата электрона акцепторами. Более чем для 30 исследованных веществ энергия активации А практически одинакова, независимо от величины самой константы скорости. Так, например, реакция захвата электрона молекулами воды, константа скорости которой $16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, имеет практически такую же энергию активации $4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, что и реакция с ионом водорода ($k=2 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). По своему значению эта энергия активации отвечает диффузионному процессу (энергия активации диффузии для разных веществ в водных растворах варьирует от 3 до $5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Однако если бы это было так, то и сами константы скорости должны были бы одного порядка, который соответствовал бы диффузионному процессу.

Поскольку энергия активации инвариантна относительно природы акцептора, она характеризует энергетические свойства самого гидратированного электрона. В настоящее время, однако, отсутствует строгая теория, которая могла бы последовательно объяснить этот любопытный факт. Су-

ществуют лишь некоторые качественные гипотезы. Так, например, предполагают, что энергия 3,2 ккал, близкая к энергии активации, представляет собой энергию, необходимую для подавления сил ориентации молекул воды вокруг гидратированного электрона. При этом остаются поляризационные силы, которые уже не препятствуют электронному переносу. После такого возбуждения электрон может попасть на акцептор путем так называемого туннельного перехода, который в отличие от классического надбарьерного пути не требует энергетических затрат.

Как известно из квантовой механики, туннельный переход электрона под барьером возможен, когда его энергия в начальном состоянии совпадает с энергией в конечном. При близком подходе электрона к акцептору вероятность перехода его на акцептор может стать достаточно высокой. Однако чтобы энергетические уровни сравнялись, электрон должен приобрести дополнительную энергию, которая фактически и есть энергия активации. Вероятность туннельного перехода определяет предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, который для разных акцепторов сильно различается. Так как энергии активации для разных акцепторов примерно одинаковы, то различие в величинах самих констант более чем на 8 порядков связано прежде всего с разной вероятностью туннелирования электрона из полости, которую он занимает, на акцептор.

В заключение этого раздела отметим, что понять механизм реакций гидратированного электрона с различными веществами можно лишь после детального выяснения структуры самого гидратированного электрона, а также при последовательном теоретическом описании кинетики процесса. В настоящее время интерпретация механизма реакций гидратированного электрона находится еще на уровне качественных гипотез. Поэтому необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования в этой области.

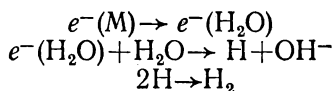
ЭЛЕКТРОХИМИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА

Электрон, вода и металл

Химия гидратированного электрона как наука относится к области электрохимии, хотя этой проблемой занимаются в основном специалисты по радиационной химии. Лишь в последние годы значительный интерес к ней стали проявлять электрохимики, поскольку с помощью гидратированного электрона им удалось решить некоторые принципиаль-

ные вопросы своего предмета. Действительно, простейшей электрохимической реакцией является переход электрона из металла в раствор, где он захватывается каким-нибудь акцептором. Так, если в раствор, содержащий ионы трехвалентного железа Fe^{3+} , опустить платиновую проволоку, то электроны металла начнут переходить на эти ионы, образуя частицы Fe^{2+} , до тех пор, пока в данной системе не установится динамическое равновесие, характеризующееся определенным электродным потенциалом. Здесь электрон металла e^- (М) переходит в раствор не в виде свободной частицы или гидратированного электрона, а непосредственно — на разряжающийся ион Fe^{3+} .

Существуют, однако, представления о том, что многие электрохимические процессы при катодных потенциалах осуществляются через образование в растворе в качестве промежуточных частиц гидратированных электронов. Например, реакцию катодного выделения водорода на металлах в щелочной среде можно представить такой схемой:



Чтобы доказать эту гипотезу, необходимо найти какие-либо способы обнаружения гидратированных электронов в приэлектродном пространстве, либо надо искать в случае неудачи косвенные пути доказательства генерации на электроде гидратированных электронов. Приблизительно 10 лет назад в зарубежной печати появилась одна работа, в которой, кажется, удалось получить спектральным методом подтверждение появления при катодных потенциалах гидратированных электронов вблизи электрода. С этой целью поверхность металла освещали скользящим по ней лучом лазера. Длина волны света попадала в область спектрального поглощения гидратированного электрона (см. рис. 2). При наложении на электрод внешнего напряжения, отвечающего началу электродной реакции, обнаружили изменение поглощения света. Автор пришел к заключению, что это непосредственно связано с возникновением гидратированных электронов.

Однако такое доказательство электрохимической генерации гидратированного электрона сразу же не выдержало критики. Дело в том, что изменение интенсивности света связано главным образом с другим явлением, хорошо известным для границы металла с электролитом, которое

называется электроотражением. Суть его заключается в том, что интенсивность отраженного от металла света меняется с изменением потенциала электрода.

Другим, правда, косвенным, методом обнаружения гидратированных электронов в растворах, который заимствован из радиационной химии, является метод конкурирующих акцепторов. При наличии в растворе двух акцепторов гидратированного электрона выход продуктов электролиза или восстановления этих веществ должен существенно зависеть от их концентрации и констант скоростей захвата и не зависеть от величины электродного потенциала, поскольку эти вещества-акцепторы вступают с электроном в гомогенные химические реакции. На самом деле такие закономерности наблюдать не удалось. Выход продуктов восстановления в основном определяется не скоростью захвата гидратированного электрона данным акцептором, а величиной электродного потенциала, что характерно для типичных электродных процессов.

В качестве примера можно привести реакцию электровосстановления ацетона из водных растворов. В щелочных растворах ацетон восстанавливается на ртутном, свинцовом и других электродах одновременно с образованием амальгамы щелочного металла в случае ртути или какого-либо интерметаллида. Вместе с тем константы скорости захвата гидратированного электрона ацетоном и ионом щелочного металла различаются более чем на четыре порядка. Этот факт ставит под сомнение участие в электродных реакциях гидратированных электронов как промежуточных частиц.

Электрохимическую генерацию электронов в раствор удалось обнаружить лишь в неводных растворителях, таких, как гексаметилфосфортриамид (ГМФА), жидкий аммиак, некоторые амины. Эти растворители в отличие от воды не подвергаются электрохимическому разложению при высоких катодных потенциалах. В частности, в ГМФА генерация сольватированных электронов становится заметной при потенциалах от $-2,7$ до $-2,9$ В относительно нормального водородного электрода в этом растворе. Если бы вода была такой же стойкой, как названные растворители, то мы также смогли бы наблюдать в ней катодное выделение гидратированных электронов при отрицательных потенциалах. В действительности же происходит восстановление молекул воды или присутствующих в растворе веществ.

Если взглянуть на металлический электрод, опущенный в жидкий аммиак или ГМФА, то после наложения на него отрицательного потенциала можно увидеть окрашивание раствора вблизи электрода в густой синий цвет, характерный для сольватированного электрона в этих растворителях. Катодная генерация сольватированных электронов может протекать разными путями:

1. Через промежуточное выделение на электроде щелочного металла с его последующим химическим растворением.

2. Путем перехода электрона из металла непосредственно в полость, которая создается вблизи поверхности за счет тепловых флуктуаций. Это так называемое «электрохимическое растворение» электрона. Оно напоминает нам анодное растворение металлов.

3. По механизму термоэмиссии, когда вышедший из металла электрон некоторое время существует в несвязанном состоянии, а уж затем сольватируется.

Опыт показывает, что на некоторых электродах генерация происходит путем термоэмиссии. Такие электроды называют пассивными; в отличие от них на активных электродах имеет место электрохимическое растворение электрона. В этом случае протекающие через электрод токи на несколько порядков выше токов на пассивных электродах.

Теперь можно сравнить токи выделения водорода и генерации электрона в ГМФА. Если они одинаковы, то это может служить подтверждением гипотезы об участии в реакции выделения водорода сольватированного электрона. Оказалось, однако, что выделение водорода в этом растворителе происходит при напряжении на 1,5—2 В ниже напряжения катодной генерации. Не вызывает поэтому сомнения тот факт, что выделение водорода идет без участия сольватированного электрона. Эти процессы — выделение водорода и катодная генерация сольватированных электронов — протекают независимо друг от друга.

Что касается водных растворов, о которых в основном идет наше повествование, то здесь была оценена вероятность термоэмиссии с использованием значения работы выхода электрона из металла в раствор, которая, в свою очередь, находилась из фотоэмиссионных измерений (см. ниже). Эта вероятность оказалась весьма низкой, и поэтому вклад «термоэмиссионного» механизма в катодные токи, наблюдаемые в водных растворах, даже при высоких отрицательных потенциалах, видимо, незначителен. Вероят-

ность же обычного механизма катодных процессов при этих потенциалах может быть на несколько порядков выше.

Существует, однако, сравнительно простой способ генерации гидратированных электронов из металлов в водный раствор. Это уже упоминавшаяся нами фотоэлектронная эмиссия, когда из металла, находящегося в контакте с раствором, электрон выбивается в раствор квантами света. Метод фотоэлектронной эмиссии, который успешно применяется в электрохимических исследованиях последние 20 лет, позволяет получать ценную информацию об энергетике и физико-химических характеристиках эмиттированных в раствор электронов. В связи с этим мы остановимся на этом методе немного подробнее.

Работа выхода электрона из металла в раствор и его энергия в растворе

Чтобы электрон из металла попал в раствор, ему нужно преодолеть определенный потенциальный барьер, схема которого изображена на рис. 7. Между двумя фазами — металлом и раствором — существует атомных размеров переходный слой (двойной электрический слой), на который приходится практически вся прикладываемая извне разность потенциалов. Этот слой электрон сравнительно легко преодолевает, поскольку длина волны электрона λ превышает толщину этого слоя d (здесь очень ярко проявляются волновые свойства эмиттированного электрона). Поэтому высота барьера определяется фактически разностью энергетических уровней электрона в глубине раствора (за пределами двойного слоя) и в металле.

Важной особенностью электрохимических систем является зависимость высоты барьера или работы выхода электрона из металла в раствор w от величины электродного потенциала φ . Между ними существует простая линейная связь

$$m\omega_p = m\omega_p^0 + e\varphi,$$

где $m\omega_p^0$ — работа выхода при $\varphi=0$ или при потенциале электрода сравнения, e — абсолютная величина заряда электрона. Написанное соотношение является универсальным и не зависит от природы металла. Уместно напомнить, что при эмиссии в вакуум работа выхода электрона, наоборот, является характеристикой данного металла. Она мо-

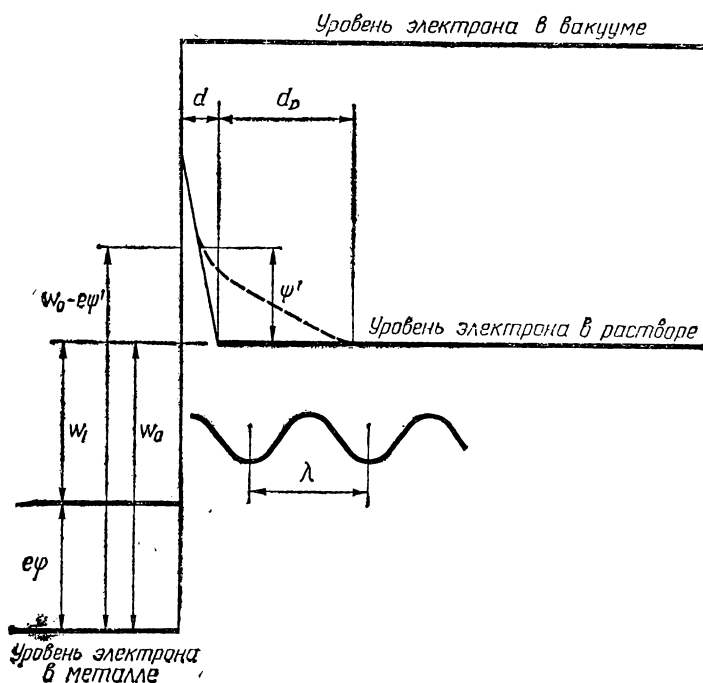


Рис. 7. Схема энергетических уровней электрона в металле и растворе электролита. E_0 и E_1 — энергии электрона в металле при потенциалах 0 и ϕ , λ — длина волны де Бройля, d — толщина плотной части двойного слоя, d_0 — толщина диффузной части двойного слоя, ψ' — потенциал внешней плоскости Гельмгольца, отвечающей максимальному приближению ионов к поверхности. Электрон практически свободно проникает сквозь барьер плотной части двойного слоя и не проходит через барьер диффузного слоя, в результате чего работа выхода его возрастает на $e\psi'$

жет меняться от 1—2 эВ для щелочных металлов до 5—6 эВ для таких благородных металлов, как платина.

Чтобы определить экспериментально работу выхода электрона из металла в раствор, необходимо знать характер изменения фотоэмиссионного тока. Для границы металла с вакуумом имеет место хорошо известный в эмиссионной электронике закон Фаулера, согласно которому фотоэмиссионный ток равен

$$I_B = A_B (h\nu - M\omega_F)^2,$$

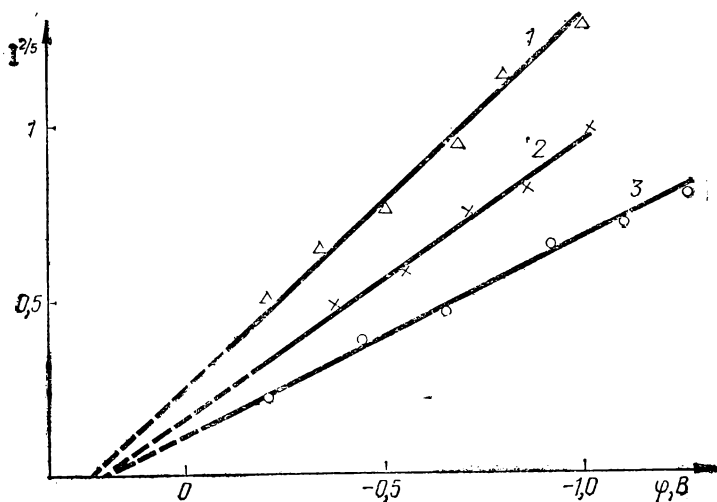


Рис. 8. Зависимость фототока от потенциала при постоянной энергии кванта $h\nu=3,4$ эВ для разных металлов: 1 — ртуть; 2 — свинец; 3 — висмут. Все три прямые экстраполируются к одному и тому же значению потенциала, что указывает на независимость работы выхода электрона от природы металла

где A_B — константа, зависящая от природы металла, $h\nu$ — энергия кванта света (h — постоянная Планка, ν — частота света). В случае границы металла с электролитом открытый совсем недавно закон фотоэмиссии имеет такое математическое выражение:

$$I_P = A_P(h\nu - m\omega_P^0 - e\varphi)$$

Из написанного уравнения следует, что, в отличие от фотоэмиссии в вакуум, фотоэмиссионный ток в раствор электролита зависит от двух внешних параметров — энергии кванта и электродного потенциала. Поэтому работу выхода электрона $m\omega_P^0$ при $\varphi=0$ можно найти, измеряя фототоки при разных потенциалах, используя свет постоянной длины волны, или при разных значениях энергии кванта, поддерживая при этом постоянный потенциал электрода. Первый способ оказался более точен и удобен. На рис. 8 приведены экспериментальные данные, обработанные в координатах $(\text{фототок})^{2/5}$ — потенциал, полученные для разных металлов. Эмиссию здесь осуществляли в растворах

1 М-ной HCl. Для обнаружения стационарного фототока необходимо присутствие в растворе акцепторов гидратированных электронов. Если их нет, то потерявшие свою энергию эмиттированные электроны после гидратации сравнительно быстро возвращаются обратно на электрод. Лишь электроны, захваченные акцепторами, дают вклад в измеряемый фототок. В нашем случае (см. рис. 8) акцепторами электронов были ионы водорода.

Как видно из приведенного рисунка, экспериментальные данные для разных металлов при их экстраполяции к нулевому значению тока дают практически одно и то же значение потенциала φ_0 , который принято называть пороговым потенциалом. Для него справедливо соотношение

$$h\nu - {}_m\omega_p^0 - e\varphi_0 = 0.$$

Зная энергию кванта $h\nu$ и величину порогового потенциала φ_0 , легко найти работу выхода электрона ${}_m\omega_p^0$ при потенциале электрода сравнения. При потенциале нормального водородного электрода ${}_m\omega_p^0 = 3,25 \pm 0,1$ эВ. При более

отрицательных потенциалах можно достичь очень низкого значения работы выхода электрона из металла в раствор, которая по своей величине становится близкой к работе выхода электрона из щелочных металлов в вакуум.

Теперь, когда нам известна работа выхода электрона из металла в раствор, мы без труда можем определить энергию эмиттированного в раствор электрона относительно вакуума. В самом деле, ту же самую работу при $\varphi=0$, равную 3,25 эВ, мы совершим, если будем переносить электрон из металла в раствор через вакуум. Наш энергетический цикл будет содержать следующие составляющие:

$${}_m\omega_v + e {}_mV_p - {}_p\omega_v = {}_m\omega_p,$$

где ${}_m\omega_v$, ${}_p\omega_v$, ${}_m\omega_p$ — работа переноса электрона соответственно из металла в вакуум (работа выхода) из раствора в вакуум и из металла в раствор, ${}_mV_p$ — контактная разность потенциалов между металлом и раствором, которая всегда существует при контакте двух проводящих фаз и зависит от величины электродного потенциала. Для ртутного электрода были получены следующие значения:

$$\begin{aligned} {}_m\omega_v &= 4,5 \text{ эВ} \\ {}_m\omega_p &= 3,25 \text{ эВ (при } \varphi=0) \\ {}_mV_p &= -0,25 \text{ В (при } \varphi=-0,19 \text{ В)} \end{aligned}$$

Учитывая, что работа выхода электрона из металла в раствор при $\phi = -0,19$ В будет равна 3,05 эВ, находим для энергии переноса электрона из раствора в вакуум $\varphi_{\text{в}}$ значение $4,5 - 0,25 - 3,05 = 1,2$ эВ.

Таким образом, энергия покоящегося электрона в растворе после его эмиссии из металла ниже энергии электрона в вакууме на 1,2 эВ. Полученное значение по абсолютной величине ниже энергии гидратации электрона, которая, как мы видели в разделе «Энергетика электрона в жидкости», равна 1,56 эВ. Отсюда следует, что при эмиссии электрон из металла в раствор переходит как бы в виде свободной частицы и отличается от гидратированного электрона. Вместе с тем его энергия все же ниже, чем в вакууме, то есть он выигрывает часть энергии гидратации, которая связана с электронной поляризацией среды, включающей движение электронов в ионах и молекулах раствора. Полная же энергия гидратации учитывает, помимо электронной составляющей, также ориентацию вокруг электрона молекул растворителя, которая за время движения электрона не успевает произойти. Эта энергия в случае воды оказалась довольно низкой величиной: $1,56 - 1,2 = 0,36$ эВ. Таким образом, электрон после эмиссии из металла в раствор некоторое время существует как свободная частица и лишь спустя несколько пикосекунд (1 пикосекунда $= 10^{-12}$ с) превращается в гидратированный электрон.

Дальнейшая судьба эмиттированного электрона

Теперь можно представить себе следующую схему суммарного фотопроцесса (рис. 9). После эмиссии электрон сразу же вступает во взаимодействие с окружающей полярной средой и сравнительно быстро (за времена порядка 10^{-13} с) теряет свою первоначальную энергию. Этот процесс называется термализацией. Термализованный электрон стремится вновь возвратиться на электрод, но одновременно он полностью гидратируется. Время гидратации электрона составляет около 10^{-12} с. Образующийся гидратированный электрон также возвращается к электроду, где он сравнительно легко захватывается поверхностью металла. Если бы все сводилось лишь к этому, то все эмиттированные электроны возвращались бы обратно на электрод-эмиттер, и в стационарных условиях фототок в системе нам наблюдать бы не удалось.

Мы уже говорили, что для обнаружения стационарных

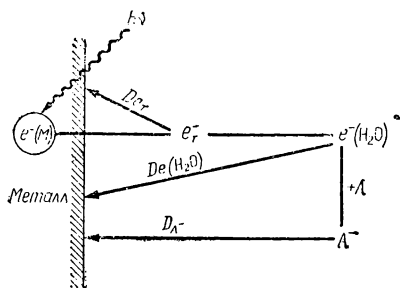


Рис. 9. Схема превращений гидратированного электрона в растворе после эмиссии. D_{e^-} — $D_{e^-H_2O}$ и D_{A^-} обозначают диффузию термализованного и гидратированного электрона, а также продукта захвата электрона акцептором

фототоков в раствор вводят акцепторы, которые захватывают гидратированные электроны, практически необратимо. Для электрохимических измерений наиболее подходят ионы H^+ , NO_3^- , NO_2^- и молекулы N_2O . Другие, пригодные для радиационно-химических исследований акцепторы в данном случае не очень удобны, например, из-за окисления на электроде продуктов захвата ими гидратированного электрона.

Таким образом, в отличие от эмиссии в вакуум фотоэмиссия электронов из металла в раствор обязательно должна сопровождаться химическими реакциями: захват электрона акцептором и электрохимическое превращение получающейся частицы на поверхности электрода.

У читателя невольно возникает вопрос, на какое расстояние от поверхности металла выходят эмиттированные электроны или, иными словами, какова длина термализации электрона в воде. Это расстояние в принципе можно измерить, используя очень короткие импульсы света и регистрируя время возвращения на электрод непрореагировавших с акцептором электронов. Однако этого осуществить пока никому не удалось.

Другой путь оценки длины термализации значительно проще, но он основан на некоторых модельных допущениях. В частности, предполагают, что движение электрона к электроду после гидратации может быть описано уравнениями диффузии, хотя расстояние, которое проходит гидратированный электрон, того же порядка, что и длина свободного пробега. В таком диффузионном приближении для измеряемого фототока справедливы следующие выражения:

$$j = nI_p,$$

Когда все гидратированные электроны захватываются ак-

цептором (высокая концентрация последнего) и

$$j = n (k_A c_A / D_e)^{1/2} x_0 I_p,$$

когда значительная часть гидратированных электронов возвращается на электрод. В этих выражениях I_p — ток эмиссии, k_A — константа скорости захвата электрона акцептором, концентрация которого c_A , D_e — коэффициент диффузии гидратированного электрона. Коэффициент n в обоих выражениях учитывает реакции на электроде продуктов захвата электрона акцептором. Если они окисляются, то $n=0$; при восстановлении $n=2$; когда имеет место химическая реакция, $n=1$.

Если сравнивать фототоки для одного и того же акцептора при низких и высоких концентрациях, то нетрудно определить безразмерный параметр $(k_A c_A / D_e)^{1/2} x_0$, откуда по известным значениям k_A и D_e оценивается расстояние x_0 . Из опыта следует, что x_0 монотонно растет с энергией вылетевших из металла электронов. Максимальная энергия эмиттированного электрона равна в электрических единицах потенциалу электрода относительно порогового значения (см. рис. 8). Так, потенциал 1,5 В соответствует максимальной энергии электронов 1,7 эВ. При максимальной энергии 1 эВ x_0 составляет 20—30 Å.

Теперь мы можем оценить время диффузионного возвращения электрона. Оно равно $t = x_0^2 / D_e$, откуда, подставляя численные значения для x_0 и D_e , находим

$$t = \frac{(2,5 \cdot 10^{-7})^2}{5 \cdot 10^{-5}} = 10^{-9} \text{ с.}$$

Это время довольно трудно зафиксировать в электрохимических системах; необходимы очень короткие и одновременно достаточно мощные световые импульсы ультрафиолетового излучения. Мы видим, таким образом, что время жизни электрона, полученного фотоэмиссией, значительно меньше, чем в гомогенной среде, где отсутствует металлическая поверхность. Электрон, прежде чем исчезнуть за счет реакции с молекулами воды (10^{-3} с), значительно быстрее захватывается поверхностью металла. Лишь ничтожной части эмиттированных электронов удастся прореагировать с водой, что можно зарегистрировать лишь импульсными методами.

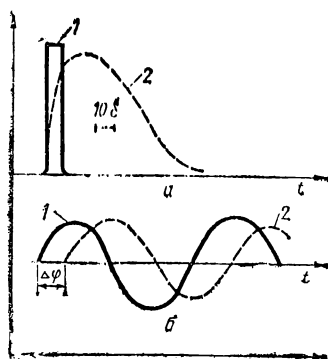
Фотоэмиссионный метод определения кинетических констант гидратированного электрона

Метод фотоэлектронной эмиссии в ряде случаев позволяет определять различные кинетические характеристики гидратированного электрона. К ним относятся, например, константа скорости его захвата акцептором и поверхностью металла, коэффициент диффузии и, как мы уже видели, длина термализации. В данном случае, если не считать кинетику захвата электрона поверхностью металла, фотоэмиссия не вносит ничего нового в наши представления о гидратированном электроде. Вместе с тем этот метод значительно удобнее, экономичнее и менее трудоемок, чем широко применяемый метод импульсного радиолиза, с помощью которого в основном и черпаются наши сведения о поведении гидратированного электрона.

Абсолютные значения констант скоростей захвата гидратированного электрона акцепторами могут быть определены лишь нестационарными методами, когда поверхность электрода освещают либо короткими импульсами света, либо светом, интенсивность которого меняется по периодическому закону. Если импульсы очень короткие или частота модуляции интенсивности достаточно велика, то реакции гидратированного электрона в растворе или на поверхности металла не будут успевать следовать за изменением интенсивности света. В первом случае на экране осциллографа мы должны заметить сигнал, отвечающий реакциям гидратированного электрона, который во времени меняется значительно медленнее самого светового импульса (рис. 10, а). Для того чтобы зарегистрировать это различие, продолжительность светового импульса должна быть порядка 10^{-6} — 10^{-7} с. С этой целью электрод освещают ультрафиолетовым светом от специальных импульсных ламп или лазеров.

Во втором случае, когда электрод освещается светом с периодически меняющейся интенсивностью, сигнал фототока отстает по фазе (рис. 10, б). Изменение фазы переменного фототока легко зарегистрировать с помощью специального прибора — фазометра. Величина фазы, с одной стороны, зависит от частоты модуляции света, а с другой — от кинетических параметров гидратированного электрона, которые, таким образом, можно определить. Частота, позволяющая заметить «электронную кинетику» в растворе, составляет 10^6 — 10^7 Гц. Такую быструю модуляцию света

Рис. 10. Нестационарные фототок при импульсном (а) и модулированном (б) освещении электрода: 1 — изменение интенсивности света во времени; 2 — изменение фотосигнала



можно осуществить с помощью специальных электрооптических затворов, среди которых наибольшее распространение получили ячейки Керра и Поккельса. Принцип работы электрооптического затвора состоит в том, что при создании в некоторых веществах сильного электрического поля их оптические свойства заметно меняются. В частности, в ячейке Керра, которая заполняется нитробензолом, при наложении внешнего поля происходит вращение плоскости поляризации света. Если теперь на выходе из ячейки поместить поляризатор, который пропускает свет, поляризованный лишь в определенной плоскости, то под действием прикладываемого поля интенсивность света после поляриоида будет меняться с той же частотой, что и переменное электрическое поле. В таких системах частота модуляции достигает 10^{10} Гц.

В отличие от стационарных измерений фототока, о которых шла речь в предыдущем разделе, при импульсном освещении мы можем измерять фотосигналы даже в растворах, где нет акцепторов электронов. В этом случае фототок равен

$$I_1 = n \frac{x_0}{2} (\pi D_e t)^{-1/2} I_p,$$

где x_0 — уже знакомая нам длина термализации, t — время после включения импульса света. При больших временах, как следует из этой формулы, фототок стремится к нулю.

Если теперь мы введем в тот же раствор немного акцепторов, так, чтобы их концентрация была c_A , и снова осветим электрод тем же световым импульсом, то при временах, много больших t , фототок уже не будет равен нулю, а до-

стигнет стационарного значения $j_2 = nx_0(k_A c_A / D_e)^{1/2} I_p$. Сравнивая эти токи, находим их отношение

$$j_1/j_2 = \frac{1}{2} (\pi k_A c_A t)^{-1/2},$$

из которого легко рассчитать абсолютную константу скорости захвата электрона акцептором k_A . Как показали проведенные эксперименты, значения константы k_A для некоторых акцепторов близко совпадают со значениями, которые были найдены методом импульсного радиолиза.

Круг задач, решаемых фотоэмиссионным методом с импульсным освещением электрода, не исчерпывается измерением констант скоростей реакций гидратированного электрона. Этим же путем удалось оценить коэффициенты диффузии некоторых свободных радикалов ($H\cdot$, $OH\cdot$), а также константы скоростей различных гетерогенных реакций.

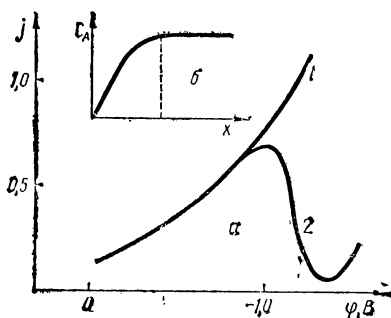
Следует, однако, заметить, что импульсные измерения фототоков, просто в силу технических причин значительно менее точны, чем стационарные методы, которые, уступая импульсным в информативности, позволяют достаточно точно находить интересующие исследователя характеристики электрона. На двух стационарных методах мы сейчас остановимся.

Выражение для фототока как функции концентрации акцептора, которое приводилось выше, справедливо в условиях, когда сам акцептор равномерно распределен в растворе, то есть его концентрация во всех точках одинакова. Но любой экспериментатор-электрохимик может легко нарушить такую акцепторную однородность вблизи электрода. Для этого достаточно выбрать такой акцептор, который бы восстанавливался на электроде. Если при этом скорость его восстановления достаточно велика, а такую при отрицательных потенциалах сравнительно легко достичь, то концентрация акцептора у поверхности электрода становится равной нулю, тогда как в глубине раствора она имеет определенное заданное значение. У поверхности при восстановлении акцептора в таком режиме (предельный диффузионный ток) создается определенный профиль его концентрации, изображенный на рис. 11, б.

Для такого распределения фототок совсем по-другому зависит от концентрации акцептора:

$$j_3 = \frac{3}{2} n (k_A c_A / D_e)^{1/2} \delta^{-1/2} x_0 I.$$

Рис. 11. Фототок в условиях разряда акцептора на электроде — *a* (кривая 2); кривая 1 относится к случаю, когда акцептор (ион водорода) при этих потенциалах не восстанавливается. Профиль концентрации разряжающегося акцептора вблизи электрода — *b*



Отношение фототока при равномерном распределении акцептора к этому фототоку будет равно

$$j_2/j_3 = \frac{2}{3^{1/2}} (k_A c_A / D_e)^{1/2} \delta^{1/2}.$$

Из данного уравнения, если известна толщина диффузионного слоя δ , можно рассчитать кинетический параметр (k_A / D_e) . На опыте это осуществляется следующим образом (рис. 11, *a*). Фототоки измеряют при двух разных условиях (например, на разных металлах с одним и тем же акцептором или на одном и том же электроде, но с разными акцепторами), когда в одном случае акцептор не восстанавливается и его приэлектродная концентрация не меняется в пространстве, а в другом — происходит изменение приэлектродной концентрации акцептора. В качестве примера на рис. 11 приводятся экспериментальные данные для двух металлов — свинца и висмута — в растворе, содержащем в качестве акцептора ион водорода. На свинце при данных потенциалах ионы водорода не восстанавливаются, поэтому приэлектродный слой не обедняется акцептором. На висмуте же ион водорода восстанавливается легче, и при достаточно отрицательных потенциалах (минимум на кривой фототока) у поверхности электрода создается профиль концентраций, который изображен на рисунке. Величина фототока на висмуте может значительно отличаться от такой на свинце не только за счет снижения приэлектродной концентрации акцептора, но и по другим, не предусмотренным в нашем случае причинам (геометрия электрода, квантовый выход и пр.). Все эти факторы легко учесть, если кривые фототока для обоих электродов построить в разных масштабах, как это сделано на рисунке, где в области положительных потенциалов (акцепторы распределены равномер-

но) фототоки совпадают. Этот искусственный прием позволяет нам считать фототок на свинце при отрицательных потенциалах равным фототоку на висмуте в отсутствие восстановления ионов водорода.

Что касается величины δ , которая необходима нам для расчета, то ее находят из обычных электрохимических измерений. В частности, она зависит от условий перемешивания раствора вблизи электрода и однозначно связана с величиной предельного тока диффузии разряжающегося акцептора. Найденная описанным выше методом величина (k_A/D_e) оказалась равной 10^{14} — 10^{15} л·моль $^{-1}$ ·см $^{-2}$. Хотя точность ее определения данным путем не очень велика, она близка величине, рассчитанной из данных по импульсному радиолизу.

В разделе, посвященном химии гидратированного электрона, мы разбирали метод конкурирующих акцепторов, который широко применяется для определения относительных констант скоростей захвата гидратированного электрона. Этот метод с успехом был модифицирован для фотоэмиссионных измерений. Здесь нет необходимости измерять радиационный выход продуктов захвата, а достаточно лишь измерить величину фототока в присутствии акцептора-конкурента. В опытах с конкурирующими акцепторами в раствор вводят два акцептора — А и В, из которых один (в нашем случае акцептор В) после захвата электрона окисляется на электроде, тогда как акцептор А после захвата восстанавливается. В результате акцептор В не вносит никакого вклада в фототок, хотя и захватывает гидратированные электроны. Акцептор А приводит к удвоению фотоэмиссионного тока. Если концентрация обоих акцепторов достаточно низка, фототок описывается предельным выражением, которое можно применять для вычисления относительных констант:

$$j_{A+B} = 2k_A c_A x_0 I_p / (k_A c_A + k_B c_B)^{1/2} D^{1/2}.$$

С увеличением концентрации акцептора В фототок снижается, что подтверждается экспериментально.

На рис. 12 приведены экспериментальные данные для закиси азота (А) и ацетона (В). Ацетон после захвата гидратированного электрона образует анион радикал (ацетон) $^-$, который в широкой области потенциалов окисляется на электроде. Закись азота после захвата электрона удваивает фототок согласно следующей схеме реакций:

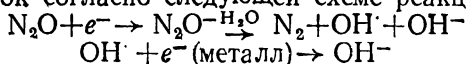
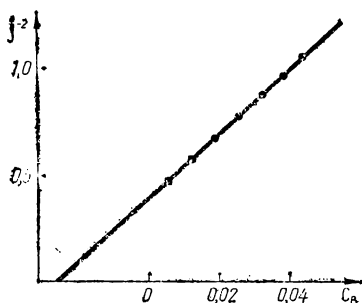


Рис. 12. Зависимость фототока от концентрации акцептора — конкурента В (ацетон). В точке экстраполяции $k_A c_A + k_B c_B = 0$, откуда находится отношение k_A/k_B . Для системы N_2O — ацетон $k_A/k_B = 1$



Из рисунка видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением для фототока: они укладываются на прямую, построенную в координатах $j_{a+b}^{-2} - c_B$. Экстраполяция прямой к $j_{a+b}^{-2} = 0$ позволяет найти отношение констант k_B/k_A . Для нашей системы оно оказалось близко к единице. Таким путем были определены относительные константы для многих других веществ. Сопоставление результатов измерений фотоэмиссионным и радиационным методами говорит о хорошем между ними согласии, свидетельствующем о достоверности полученной с их помощью информации.

Эмиссия электронов из растворов во внешнюю среду

До сих пор мы говорили о фотоэмиссии электронов из металлов в растворы электролитов. Значительный интерес представляет исследование фотоэмиссии электронов из растворов в окружающую среду, которая представляет собой насыщенный пар растворителя. В таких исследованиях могут быть получены ценные сведения об энергетическом состоянии «сухих» и гидратированных электронов, о механизме торможения «горячих» электронов в жидкости, а также о механизме взаимодействия фотоактивных частиц со световым излучением.

90 лет назад А. Г. Столетов впервые обнаружил фотоэмиссию электронов из жидкости при облучении светом водных растворов красителя фуксина. Впоследствии фотоэмиссию электронов из жидкости наблюдали в других системах, включающих как водные, так и неводные среды. Основное внимание исследователей было сосредоточено на растворах, где источником электронов были сольватированные электроны. Однако сколько-нибудь продолжитель-

ное время, необходимое для проведения эксперимента, сольватированный электрон может существовать лишь в ограниченном числе растворителей. В воде это, к сожалению, исключено. Поэтому здесь в качестве источника электронов применяют легко отдающие электрон анионы, такие, как I^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ и др.

Весь процесс фотоэмиссии складывается из нескольких последовательных стадий: образование «сухого» электрона при поглощении света фотоактивным веществом-эмиттером в результате его ионизации, движение электрона к поверхности жидкости и выход электрона из жидкости в пар.

Для обнаружения эмиссии из водных растворов необходимо применять ультрафиолетовое излучение с длиной волны 2000—2500 Å. Квантовый выход фотоэмиссии из растворов не превышает 10^{-4} — 10^{-5} электронов на фотон. Такое низкое значение квантового выхода объясняется прежде всего тем, что глубина выхода электрона из раствора значительно меньше толщины слоя раствора, в котором поглощается свет. Глубина выхода зависит от первоначальной энергии выбитого из эмиттера электрона и концентрации электролита. С ростом энергии электрона глубина выхода монотонно возрастает. Физически глубина выхода электрона представляет собой то расстояние, на котором электрон теряет свою энергию. В этом смысле она близка длине термализации электрона, эмиттированного из металла в раствор. Между этими величинами оказалось больше сходства, чем это следует из данного определения. Как показали количественные измерения, глубина выхода фотоэлектрона так же, как и длина термализации, линейно растет с ростом энергии электрона. Ее численная оценка дает значение 40 Å, что также близко совпадает с найденным значением для x_0 . Такое соответствие подтверждает справедливость существующих представлений о характере движения «сухого» электрона в жидкости, которые были рассмотрены выше.

ПОЛЕЗНЫЕ СВОЙСТВА, ИЛИ ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА

Любое химическое соединение, выпускаемое химической промышленностью, находит себе практическое применение, иначе его бы просто прекратили производить. Гидратированный электрон также является химическим агентом, но его промышленность не выпускает и не будет никогда вы-

пускать в качестве товарного продукта. И причиной этого, как мы видели, является прежде всего высокая химическая активность, которая не дает возможности прожить гидратированному электрону даже в сверхчистой воде более миллисекунды.

Однако, несмотря на то, что гидратированный электрон и вообще электрон в жидкости не пользуются пока «широким спросом» у потребителя, мы постараемся в этой главе представить себе перспективы применения гидратированного электрона в различных областях химии. Его уже начинают применять в аналитической химии и дозиметрии, в химической кинетике и электрохимии.

Гидратированный электрон и химический анализ

Из-за высокого коэффициента поглощения света гидратированным электроном он может быть прекрасным средством для количественного анализа в воде таких веществ, как закись азота, кислород, перекись водорода, ацетон и др. Концентрации растворенных веществ находят по полупериоду жизни электрона, который тем меньше, чем выше концентрация в растворе акцептора. Спектр поглощения гидратированного электрона в присутствии анализируемых соединений затухает значительно быстрее, чем в чистой воде. Таким путем удастся зарегистрировать концентрации веществ в растворе, составляющие 10^{-8} — 10^{-6} моль \cdot л $^{-1}$. Недостатком такого метода анализа является его неприменимость к системам, где имеется несколько акцепторов гидратированного электрона, поскольку кинетика затухания спектра электрона в воде не зависит от природы акцептора, а определяется суммарной концентрацией акцепторов и их константами скоростей захвата электрона.

Спектральные свойства гидратированного электрона в последнее время нашли применение в дозиметрии ионизирующего излучения. Это основано на том, что концентрация образующихся при облучении гидратированных электронов, а следовательно, и интенсивность поглощения света, пропорциональны полученной раствором дозе.

Анализ растворенных в воде веществ с помощью гидратированного электрона относительно легко осуществлять методом фотоэмиссии, когда фототок пропорционален квадратному корню из концентрации акцептора. Чувствительность этого метода не такая высокая, как обычной полярографии, где протекающий через электрод ток пропорционален концентрации в первой степени. Однако существует очень много веществ, которые не удастся обнаружить и проанализировать полярографически, но которые активно захватывают гидратированный электрон. Образующиеся продукты реакции в отличие от исходных веществ уже становятся полярографически активными и легко регистрируются в виде фототока. Если спектральным методом анализа, который используют при облучении растворов, не удастся разделить даже двух присутствующих в растворе акцепторов, то в случае фотоэмсионного метода, применяя разные области потенциалов, можно осуществить анализ

нескольких интересующих исследователя веществ. Чувствительность этого метода немного уступает чувствительности обычной полярографии. Она ограничена скоростью захвата электрона молекулами воды и присутствующими в растворе примесями, с одной стороны, и чувствительностью самой измерительной аппаратуры, с другой. Как показывает опыт, в особо чистых условиях удастся обнаружить концентрации $10^{-5} - 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

Электронный зонд

Обычный электрон в вакууме обладает целым комплексом полезных свойств. Наиболее ценными из них являются волновые свойства, которые легли в основу создания электронного микроскопа. Можно ли ожидать такие свойства у электрона, находящегося в жидкости, и если можно, то как их использовать для исследования микромира? Волновыми свойствами обладает электрон, который вылетает из металла в раствор под действием квантов света. Они проявляются прежде всего в том, что электрон свободно проникает через барьер плотной части двойного электрического слоя толщиной 2—3 Å (см. рис. 7). Если бы волновые свойства электрона здесь не проявлялись, то он не смог бы просочиться через этот барьер и как бы «чувствовал» структуру двойного слоя, которая у разных металлов разная. Это должно было бы привести к разным работам выхода электрона из металла в раствор в зависимости от природы металла. На самом деле, как мы видели (см. рис. 8), металлы характеризуются одной и той же работой выхода электрона в раствор.

Условие «прозрачности» барьера двойного слоя состоит в том, что длина волны λ эмиттированного электрона должна превышать толщину барьера. Она связана с кинетической энергией E соотношением, введенным еще в 20-х годах французским физиком Луи де Бройлем

$$\lambda = h/2\pi\sqrt{2Em}.$$

Здесь m — масса электрона, h — константа Планка. При энергии в 1 эВ длина волны составляет 2 Å.

Если через плотную часть двойного слоя электрон проникает сравнительно свободно, то через диффузную его часть, толщина которой в разбавленных электролитах достигает 100—150 Å, он уже проникнуть не сможет. Для этого ему необходима дополнительная энергия. Иными словами, работа выхода электрона из металла в разбавленный раствор становится больше, чем в концентрированный, если потенциал диффузной части двойного слоя отрицателен. При положительном потенциале вблизи поверхности электрода возникает потенциальная яма, облегчающая выход электрона из металла в раствор.

Теперь, если мы будем измерять фототоки в концентрированных и разбавленных растворах электролита, то по изменению работы выхода мы сможем увидеть, как меняется потенциал в диффузном двойном слое. Этот потенциал, называемый ψ' -потенциалом (см. рис. 7), играет очень важную роль в электрохимической кинетике, поскольку именно при этом потенциале, как правило, находится разряжающийся на электроде ионы. Его обычно находят на основании тех или иных, порой противоречащих друг другу, тео-

рий. Эмиттированный электрон позволяет найти этот ψ' -потенциал, не прибегая к каким-либо моделям относительно структуры двойного слоя, и тем самым облегчает сделать выбор среди различных существующих теорий. Проведенные на ртутном электроде эксперименты показали, что величина ψ' -потенциала, найденная по изменению работы выхода электрона при разбавлении раствора, хорошо согласуется с выводами классической теории двойного слоя Гуи — Чапмена.

У самого гидратированного электрона волновые свойства уже не проявляются так ярко, как у квазисвободного электрона, но и он может быть прекрасным «зондом» в исследовании строения двойного электрического слоя. При низкой концентрации акцепторов, когда значительная часть гидратированных электронов, возникающих при эмиссии, возвращается обратно на электрод, фототок сравнительно мал, но весьма чувствителен к строению двойного слоя. Если поверхность металла заряжена отрицательно, то в разбавленных растворах электрическое поле диффузного слоя препятствует возвращению электронов к электроду. В результате с увеличением разбавления раствора (ψ' -потенциал растет в отрицательную сторону) фототок становится больше. При некотором потенциале, когда заряд поверхности становится равным нулю, концентрация электролита уже не сказывается на величине фототока, и в этой точке (точка нулевого заряда) кривые фототока, полученные для разных концентраций электролита, пересекаются. Это дает возможность использовать гидратированный электрон, рожденный при фотоэмиссии, для определения потенциалов нулевого заряда различных металлов. Найденные этим способом значения потенциалов нулевого заряда весьма близки данным, полученным независимым путем.

Движение гидратированных электронов в приэлектродном слое также чувствительно к адсорбции на поверхности различных веществ. Количественные исследования влияния адсорбции на фототок позволяют, как нам кажется, сделать выводы относительно количества адсорбированного на поверхности вещества и изотермах адсорбции.

Гидратированный электрон — восстановитель

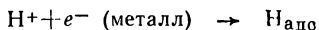
Среди полезных свойств гидратированного электрона особенно бросается в глаза сильно отрицательный окислительно-восстановительный потенциал, который ставит гидратированный электрон в первые ряды восстановителей. С его помощью можно получать ионы аномальной валентности, такие, например, как Zn^{+} , Co^{+} , Ni^{+} и исследовать их химические свойства. Такие же ионы возникают при электрохимическом восстановлении устойчивых (нормальных) ионов этих металлов или при анодном растворении самих металлов. Но их обнаружить в растворе не удастся, так как на электроде они быстро превращаются в устойчивые частицы. Электрод как бы сокращает время их жизни. Вместе с тем свойства этих ионов играют определенную роль в таких важных процессах, как коррозия металлов, реакции окисления и восстановления, идущие в живой и неживой природе, и многих других. Реакции гидратированного электрона с многовалентными ионами в настоящее время изучены достаточно подробно. Определены константы скоростей, спектры

поглощения аномальных ионов, рассмотрены вторичные реакции, в которых эти ионы принимают участие.

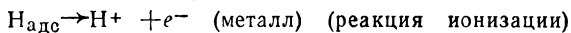
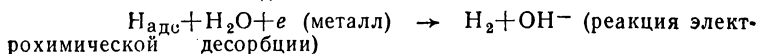
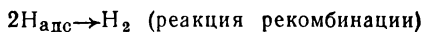
Кроме ионов аномальной валентности, в последние годы исследованы многие другие свободные радикалы — продукты захвата гидратированного электрона, которые являются промежуточными продуктами многих важных химических и электрохимических процессов. Наиболее точные количественные сведения об образующихся радикалах можно почерпнуть, используя фотоэмиссионный метод генерации гидратированных электронов. Здесь мы одновременно убиваем двух зайцев, исследуя химические и электрохимические свойства свободных радикалов.

В течение десятилетий привлекает к себе внимание простая, казалось бы, реакция электрохимического выделения водорода. Особенно это чувствуется в последние годы, когда назревает новая эра — эра водородной энергетики. В будущем, когда природным запасам топлива будет угрожать истощение, водород станут получать в основном путем электролиза воды, используя в качестве источника энергии атомное топливо или солнечную радиацию. Для получения «дешевого» водорода электролизом необходимо целенаправленно подбирать электроды, что невозможно без знания детального механизма процесса. И в этом случае гидратированный электрон является уникальным средством исследования.

Реакция выделения водорода, как и многие другие электродные процессы, является многостадийной. В первой стадии разряжается протон, и на поверхности образуется адсорбированный водородный атом:



Дальнейшая судьба адсорбированного водорода неопределенна. Он может вступать в следующие реакции:



О том, как ведет себя эта промежуточная частица и, следовательно, каков механизм реакции, может нам рассказать гидратированный электрон. Он очень эффективно захватывается протоном. Образующиеся в растворе атомы водорода сравнительно быстро подходят к поверхности, где вступают в те же самые реакции, что и атом водорода, который образуется при электролизе воды.

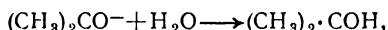
На ртутном и некоторых других электродах атом водорода участвует в основном в двух реакциях — окисления и электрохимической десорбции. Отношение констант скоростей этих двух реакций таково, что при отрицательных потенциалах имеет место главным образом реакция электрохимической десорбции, тогда как при положительных потенциалах практически все атомы водорода окисляются на поверхности. Отсюда следует важный вывод о том, что при положительных потенциалах скорость разряда иона водорода почти такая же, как и скорость окисления атомарного водорода, то есть первая стадия процесса является равновесной, а скорость суммарного процесса лимитируется электрохимической десорбцией. Это явилось некоторым откровением природы, поскольку до сих пор электрохимики никогда не считали, что разряд водорода

на ртуті может быть равновесным. Они думали, что во всех случаях имеет место замедленный разряд иона водорода. Гидратированный электрон, однако, поколебал эти представления. Лишь при отрицательных потенциалах скорость процесса выделения водорода лимитируется разрядом протона.

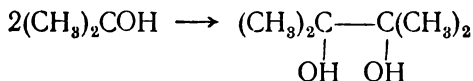
С помощью гидратированного электрона удалось обнаружить уникальные электрохимические реакции, протекающие с предельно высокими скоростями, не зависящими от электродного потенциала. Это так называемые безактивационные электродные процессы, которые были предсказаны еще более 40 лет назад и которые удалось обнаружить для некоторых свободных радикалов лишь после открытия гидратированного электрона.

Еще более сложен механизм реакций электрохимического синтеза органических соединений, в которых восстанавливающаяся частица может присоединять на электроде от двух до четырех электронов. Здесь, где отсутствует единое мнение о конкретном пути многостадийных реакций, опять на помощь приходит гидратированный электрон. Среди реакций этого типа наиболее подробно исследована реакция электровосстановления ацетона, которая в зависимости от условий электролиза и состава раствора может приводить к образованию различных конечных продуктов. В частности, были обнаружены спирт, пинакон, углеводороды и металл-органические соединения. Введенный в раствор гидратированный электрон (например, путем фотоэмиссии) легко захватывается молекулами ацетона, и образующиеся анион-радикалы уже участвуют в электрохимических реакциях.

В той области потенциалов, где наблюдается электровосстановление ацетона, скорость суммарного процесса определяется разрядом самой молекулы. Продукты захвата электрона, протонируясь в воде



образуют свободные радикалы, которые на поверхности электрода сравнительно легко рекомбинируют между собой:



За кинетикой этой реакции позволяет проследить ее второй порядок относительно концентрации свободных радикалов, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации гидратированных электронов в растворе. Поскольку концентрация самих электронов, рождаемых при эмиссии, пропорциональна интенсивности света, скорость реакции рекомбинации должна быть, и это видно из опыта, пропорциональна квадрату интенсивности света. В то же время другие процессы имеют первый порядок по интенсивности. Это дает возможность раскрыть отдельные стороны сложного механизма электродного процесса.

Гидратированный электрон сможет, вероятно, найти применение в полярографических исследованиях, когда вещество на электроде восстанавливается, но его полярографическая волна сильно маскируется другими электродными реакциями. Мы видели, что если акцептор восстанавливается электрохимически и его приэлектродная концентрация снижается, то фототок эмиссии начинает уменьшаться. Такой характер изменения фототока может служить

тестом на электровосстановление акцептора. Можно даже оценить приэлектродную концентрацию акцептора и сделать вывод о скорости его разряда. Без света и, следовательно, без гидратированного электрона это сделать трудно и порой невозможно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, наш рассказ о гидратированном электроде подошел к концу. Мы видели, что гидратированный электрон представляет собой уникальную во многих отношениях химическую частицу, которая с каждым годом завоевывает себе все больше и больше поклонников среди химиков, физиков и биологов.

Некоторые из затронутых в брошюре вопросов находятся еще на уровне гипотез, требующих своего экспериментального подтверждения. Это касается прежде всего физики электронов в конденсированной среде, которая охватывает такие проблемы, как механизм детального взаимодействия электрона с растворителем, рассеяние «горячих» электронов в жидкости, кинетика термализации и сольватации. Их решение требует комплексного развития теории и экспериментальной техники. Уже сейчас разработана техника генерации очень коротких электронных импульсов продолжительностью 10^{-12} с и регистрации оптического поглощения короткоживущих частиц — продуктов захвата электронов. Это позволит исследователям проследить за процессом рождения гидратированного электрона и реакциями, в которые вступает его предшественник — «сухой» электрон.

Наши представления о гидратированном электроде станут ближе к истине, если будут и дальше развиваться исследования связанного электрона в других средах, где он более стабилен и тем самым более доступен для изучения. Такие системы, включающие растворы сольватированного электрона в гексаметилфосфортриамиде, аммиаке и некоторых других неводных растворителях, могут быть в будущем использованы для аккумуляции электрической энергии. Как мы видели, электронный электрод обладает очень высоким отрицательным потенциалом и в сочетании с другим (положительным) электродом он может составить химический элемент с высоким напряжением, достигающим 3—4 В. (Как известно, обычные источники тока имеют выходное напряжение,

не превышающее 2 В.) Такого типа «электронные элементы» можно легко заряжать, как и обычные аккумуляторы, путем катодной генерации сольватированных электронов.

К проблеме новых химических источников тока тесно примыкает другое важное направление энергетики — преобразование солнечной энергии в химическую и электрическую. Наиболее интересное решение этой задачи заключается в фоторазложении воды с использованием полупроводниковых фотоанодов и металлических катодов. Потенциал катода, на котором происходит выделение водорода, однако, слишком отрицателен, чтобы фоторазложение шло без внешнего прикладываемого напряжения. Вместе с тем тот же свет, что ускоряет анодную реакцию, можно использовать для фотогенерации гидратированного электрона, который в реакции с водой или ионами водорода образует в конце концов молекулярный водород. В этом случае фоторазложение воды будет происходить без дополнительного внешнего напряжения, а только лишь за счет солнечной энергии. Этот процесс пока еще относится к области фантастики, хотя в лаборатории уже показана принципиальная возможность его реализации.

О будущем гидратированного электрона можно говорить много, правда, не все предсказания и догадки, вероятно, окажутся правильными. Электрон неисчерпаем, и он готовит много сюрпризов, которые могут даже пошатнуть привычные взгляды на строение материи.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
«Биография» сольватированного электрона и способы его получения	3
Энергетика электрона в жидкости	10
Химия гидратированного электрона	21
Электрохимия гидратированного электрона	39
Полезные свойства, или возможные применения гидратированного электрона	56
Заключение	62

Захар Аронович РОТЕНБЕРГ

ГИДРАТИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОН В ХИМИИ

Гл. отраслевой редактор Демьянов В. П.
Редактор В. Поздышев. Мл. редактор Т. Иншакова.
Обложка А. Григорьева. Худож. редактор
М. Бабичева. Техн. редактор А. Красавина. Кор-
ректор Н. Мелешкина.

ИБ 2412

Т-21221. Индекс заказа 94112. Сдано в набор 13.10.79 г.
Подписано к печати 21.11.79 г. Формат бумаги 84×108¹/₃₂.
Бумага типографская № 3. Бум. л. 1. Печ. л. 2. Усл. печ. л. 3,36.
Уч.-изд. л. 3,52. Тираж 40 370 экз. Издательство «Знание».
101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Заказ 2463.
Чеховский полиграфический комбинат Союзполиграфпрома
Государственного комитета СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли г. Чехов Московской области.
Цена 11 коп.

