

СПЕКТР ЭПР РАДИКАЛА ClO_3 В ОБЛУЧЕННОМ ХЛОРАТЕ НАТРИЯ

Л. В. СЕРИКОВ, А. А. ВАСИЛЬЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

При построении механизма радиолитического распада твердых хлоратов щелочных металлов обычно предполагается образование радикала ClO_3 в качестве промежуточного продукта распада.

Однако получить прямые экспериментальные доказательства справедливости этого предположения до настоящего времени не удавалось, несмотря на то, что из многих работ [2, 3, 4] по радиолитическому распаду перхлоратов известны параметры спектра ЭПР этого радикала.

Лишь в работе Гамбла [5] по интерпретации спектра ЭПР в NaClO_3 , облученного при комнатной температуре, этому радикалу была приписана группа линий с параметрами, существенно отличающимися от параметров, приведенных авторами работ [2, 3, 4].

В настоящей работе, выполненной, в отличие от [5], в условиях облучения и съемки спектров ЭПР в NaClO_3 при -196°C , впервые обнаружен сигнал, параметры которого позволяют отнести его к радикалу ClO_3 .

Эксперимент

Работа проводилась на спектрометре Р1301, совмещенном с ускорителем электронов с энергией 1,6 Мэв [1]. Доза, поглощенная NaClO_3 , изменялась в пределах 0,02—0,05 Мрад.

Монокристаллы NaClO_3 выращивались методом медленного охлаждения водного раствора соли марки ч, трижды перекристаллизованной в дистиллированной воде.

Полученные монокристаллы имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами $4 \times 4 \times 2$ мм. Облучение и измерение проводились при температурах $77^\circ\text{—}300^\circ\text{K}$. Охлаждение осуществлялось за счет обдува образца струей азота соответствующей температуры, которая непрерывно контролировалась в течение всего эксперимента.

Эксперименты проводились либо в полной темноте, либо при освещении образца светом от лампы накаливания (8 в, 20 вт).

Результаты

Спектр электронного парамагнитного резонанса монокристалла NaClO_3 приведен на рис. 1.

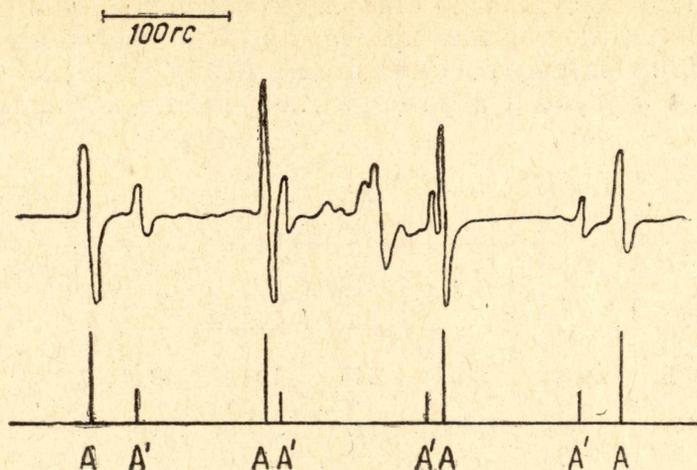


Рис. 1. Спектр ЭПР монокристалла NaClO_3 , облученного электронами. Облучение и измерение при температуре 77°K . Магнитное поле HO параллельно оси (001). Cl^{37}O_3 —линии А, Cl^{35}O_3 —линии А'

В полученном спектре можно выделить два квартета, интенсивности линий которых относятся, как 1:3 (группы линий А и А', что соответствует содержанию изотопов Cl^{37} и Cl^{35} в природном хлоре (24,47% и 75,53%) соответственно). Отношение постоянных сверхтонкого расщепления этих квартетов равно 0,83 и равно отношению магнитных моментов ядер Cl^{37} и Cl^{35} 0,68329 яд. магнетона и 0,82089 яд. магнетона соответственно.

Количество линий соответствует величине ядерных спинов изотопов

$$I_{\text{Cl}^{35}} = I_{\text{Cl}^{37}} = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{n} = 2I + 1 = 4 \right)$$

g — фактор для обоих квартетов один и тот же и имеет аксиальную симметрию. Его главные значения равны $g_{\parallel} = 2,0107$, $g_{\perp} = 2,0135$.

При повороте кристалла в магнитном поле около оси (100) каждая из восьми линий распадается на две, и образуется две группы линий по два квартета в каждой (группы А + А' и В + В' рис. 2).

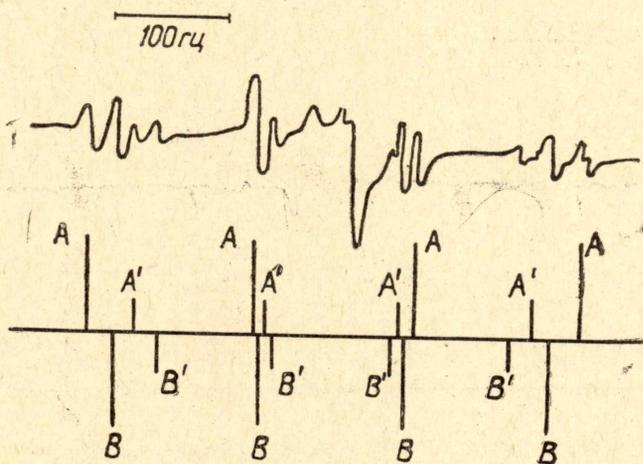


Рис. 2. Спектр ЭПР радикала ClO_3 в NaClO_3 поле HO перпендикулярно оси (100), угол между HO и осью (001) равен 30° , группы линий А А' и В В' относятся к разным ориентациям радикала

Это, по-видимому, вызвано стабилизацией радикала в двух различных ориентациях относительно кристаллографических осей.

В табл. 1. приведены константы спектров ЭПР радикала ClO_3 , по данным разных авторов и параметры, полученные в наших исследованиях.

Таблица 1

	ρ_{xx}	ρ_{yy}	ρ_{zz}	A_{xx}	A_{yy}	A_{zz}	Примечание	Литература
NH_4ClO_4	2,008	2,008	2,007	115	115	153	300	[2]
KClO_4	2,132	2,132	2,0066	107	107	151	ромб. 300°K	[3]
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	2,0103	2,0103	26,0069	116	116	166	гекс. 195°K	[3]
LiClO_4	2,011	2,011		116	116		гекс. 195°K	[3]
NaClO_4	2,011	2,011		125	125		ромб. 195°K	[3]
NH_4ClO_4	2,0136	2,0180	2,010	107	107	151	ромб.	[4]
NaClO_3	2,0085	2,0085	2,0090	14,8	14,8	21,2	300°K	[5]
NaClO_3	2,0135	2,0135	2,0107	111,3	111,3	150	куб. 77°K	Данная работа

Из сопоставления параметров спектров радикала ClO_3 , полученных в веществах с различной кристаллической структурой видно, что эти параметры слабо зависят от окружения радикала.

Поэтому можно достаточно обоснованно предположить, что найденный нами спектр также относится к ClO_3 . Что касается работы [5], то постоянные СТС полученного спектра на порядок отличаются от данных всех других работ, — вследствие этого, сделанные в ней выводы, как уже указывалось выше, представляются необоснованными.

Нами была проверена термическая устойчивость полученного радикала. Оказалось, что при температуре 77°K интенсивность линий уменьшается вдвое за 10 мин.

При освещении монокристалла видимым светом от лампы накаливания сигнал исчезал полностью за 15 мин. (рис. 3).

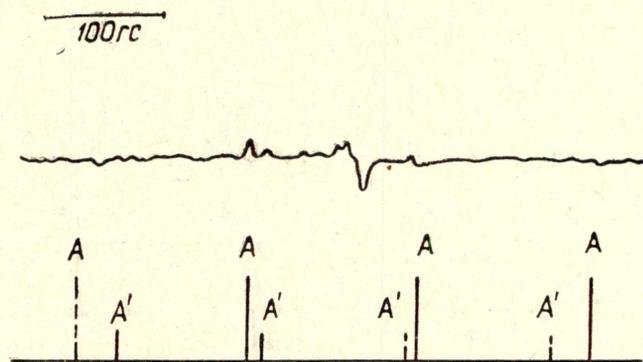
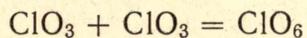


Рис. 3. Спектр, изображенный на рис. 1., после нагрева монокристалла до температуры 110°K

При нагревании образца интенсивность линий быстро уменьшается и сигнал исчезал полностью при температуре — 160°С. Исчезновение

радикала ClO_3 не приводило к появлению новых или усилению ранее существовавших в спектре линий.

Пока трудно сделать какие-либо определенные выводы относительно механизма гибели радикала ClO_3 , однако можно предположить, что он либо захватывает электрон и переходит в ClO по реакции $\text{ClO}_3 + e = \text{ClO}$ либо образует Cl_2O_6



Возможно, естественно, что обе эти реакции протекают как параллельные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Молин, А. Т. Корицкий, А. Г. Семенов, И. Я. Бубен, В. Н. Шамшев. ПТЭ № 6,73, 1960.
2. T. Cole J. Chem. Soc. (1160) 1962.
3. P. W. Atkins, J. J. Brivati, Chem. Soc (4785) 1962.
4. Ю. М. Боярчук, А. В. Дубовицкий и др. Кинетика и катализ. 5, 823, 1964.
5. F. T. Gamble J. Chem. Phys. 42, № 10 (3542) 1965.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А ⁰
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square^{\ominus} + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов в кристаллах постоянным
28	7 снизу	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	входе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH ³⁺	NH ₃ ⁺
51	Табл. I	HCl ₃₇ ⁺	HCl ₃₇ ⁺
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП-III	ПП-III
70	Табл. I	0,99+1,06. 10 ¹³	0,99+1,06. 10 ¹³
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Уoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	lg δ	lg σ _γ
77	10 снизу подпись под рис. 1 и 2	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
79	5 и 6 сверху	НО ClO	Н ₀ ClO ₃ ⁻
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу	NH ₃	¹⁵ NH ₃
111	11 снизу	¹⁴ N ¹⁵ N ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺	¹² C ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁵ N ⁺
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	G=g+j	G=g+γ
132	11 сверху	V	V _к
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия