

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ РЕАКЦИИ В ОБЛУЧЕННОМ KClO_3 .

Л.В.Сериков, Л.Н.Сафонов, Ю.А.Захаров

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Ряд работ, выполненных по радиолизу хлоратов щелочных металлов [1,2], подтверждает общее мнение о том, что радиолиз солей со сложным анионом есть сложный многостадийный процесс. Так, в частности, было установлено, что наряду с конечными продуктами радиолиза хлоратов [1,2], образуются центры, живущие только при низких температурах

[1,2,9]. На основании этих экспериментальных фактов механизм радиолиза хлоратов щелочных металлов следует рассматривать состоящим из ряда промежуточных стадий и реакций, протекающих с участием радикалов и центров, имеющих электронную природу. В настоящей работе изучалась термическая устойчивость радикала ClO_2 , обнаруженного в облученном при -196°C KClO_3 . Показана также возможность протекания промежуточных реакций радиолиза, одной из которых является реакция образования озонид-иона.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика эксперимента не отличалась от описанной в работе [3]. Монокристаллы KClO_3 выращивались методом медленного охлаждения водного раствора соли марки "ч", трижды перекристаллизованной из бидистиллата.

Использованные интервалы поглощенных образцами доз варьировались в пределах 1 - 1,5 Мрад.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В предварительных наблюдениях было замечено, что в хлорате калия, облученном при -196°C и нагреваемом далее до более высоких температур, происходит ряд трансформаций спектров ЭПР. Для более детального изучения промежуточных реакций радикалов был проведен эксперимент по медленному размораживанию облученных образцов. Монокристалл нагревался до определенной температуры и вновь замораживался до -196°C . Таким образом, все измерения проводились при температуре жидкого азота.

Спектр ЭПР облученного при -196°C KClO_3 состоит из большого числа линий. Вращением кристалла в магнитном поле можно четко выделить два интенсивных квартета, отличающихся друг от друга величинами постоянных сверхтонкого расщепления. Центральная часть спектра представляет собой ряд наложенных друг на друга линий. Оказалось возможным, однако, установить число ответственных за них парамагнитных центров, используя различную термостабильность их. При нагревании кристалла до -150°C наблюдается полная гибель квартета с постоянными СТС ($A_{xx} = A_{yy} = 114\text{гс}$; $A_{zz} = 165\text{гс}$). Изменения интенсивности других линий при этой температуре отмечено не было. При дальнейшем размораживании, начиная с области $-100^{\circ} + -80^{\circ}\text{C}$, появляется синглет (рис. 1а), интенсивность которого достигает максимального значения в диапазоне температур $-35^{\circ} + 30^{\circ}\text{C}$ (рис. 2). В процессе размораживания в этой области температур наблюдается изменение окраски монокристалла от фиолетово-голубого до желтовато-коричневого. В результате дальнейшего нагревания наблюдается уменьшение интенсивности образовавшегося синглета, причем сигнал полностью исчезает при комнатной температуре.

При вращении монокристалла в магнитном поле синглет расщепляется на 2 линии (рис. 1б), обнаруживая при этом слабую анизотропию g -фактора. В положении, когда указанный радикал образует синглет, g -фактор равен 2,0160.

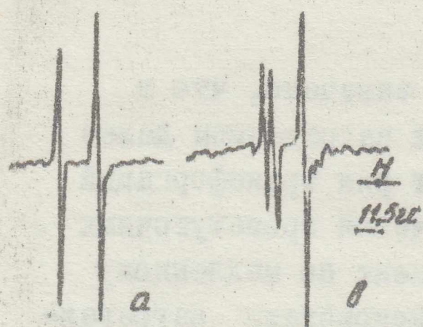


Рис. 1. Спектр ЭПР O_3 в облученном $KClO_3$.

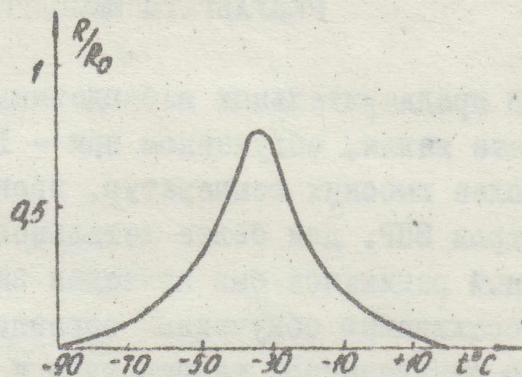
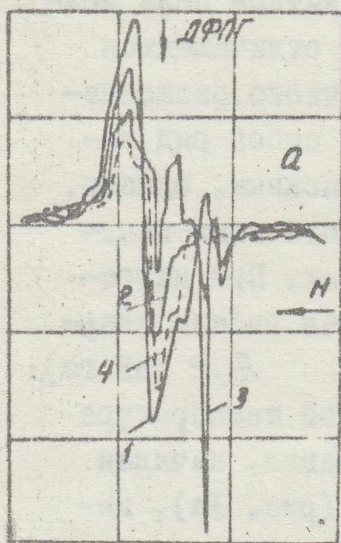


Рис. 2. Температурная зависимость образования и гибели O_3 в $KClO_3$.



1. $t^{\circ}C = -150$.
2. $t^{\circ}C = -70$.
3. $t^{\circ}C = -40$.
4. $t^{\circ}C = 0$.

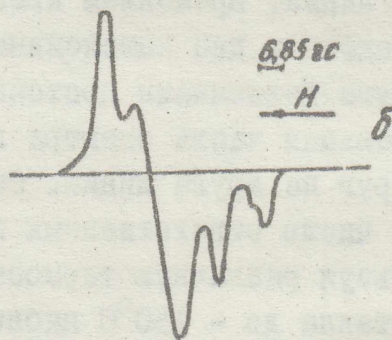
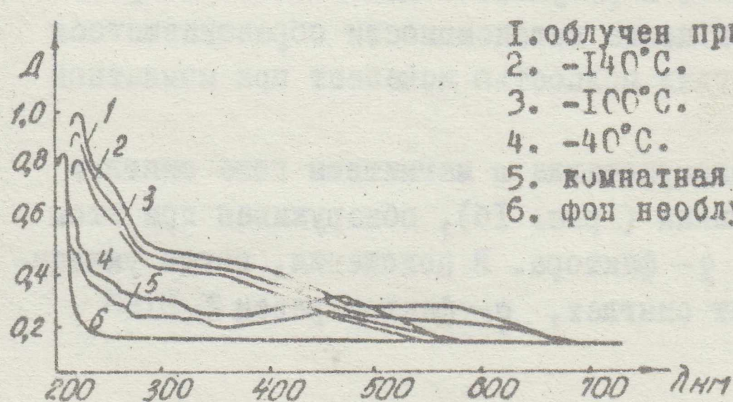


Рис. 3. а) Изменение спектра ЭПР поликристалла $KClO_3$ в зависимости от температуры.
б) Спектр ЭПР ClO в H_2SO_4 при $77^{\circ}K$.



1. облучен при $-196^{\circ}C$ (Д 1мрад).
2. $-140^{\circ}C$.
3. $-100^{\circ}C$.
4. $-40^{\circ}C$.
5. комнатная температура.
6. фон необлученного кристалла.

Рис. 4. Низкотемпературные оптические спектры облученного $KClO_3$.

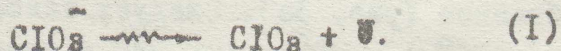
Появление узкой линии в спектре ЭПР можно наблюдать и при размораживании облученных при -196°C поликристаллических образцов (рис. 3а). Следует также отметить, что при температуре $-30^{\circ} + -20^{\circ}\text{C}$, наряду с интенсивной гребелью синглета в центральной части спектра, наблюдается уменьшение интенсивности ещё нескольких линий. Этот факт указывает на наличие ещё одного центра, для которого характерен узкий сигнал ЭПР, состоящий из нескольких линий. Исчезновение указанных в спектре ЭПР линий происходит также в области температур $-30^{\circ} + 0^{\circ}\text{C}$.

Оптические спектры хлората калия, облученного при температуре -196°C , приведены на рис. 4. Как и в случае экспериментов по ЭПР регистрация спектра после прогрева монокристалла до определенной температуры производилась при -196°C . Из приведенного рисунка видно, что, наряду с прогрессивным термическим обесцвечиванием всех полос спектра, при нагревании монокристалла до -40°C наблюдается увеличение интенсивности максимума поглощения при 450 нм. Дальнейший нагрев до комнатной температуры вызывает уменьшение оптической плотности этой полосы одновременно с уменьшением интенсивности полосы с максимумом при 270 нм. Следует отметить, что подобный эффект для облученных монокристаллов NaClO_3 отсутствует как в спектрах ЭПР, так и в оптических спектрах. Для хлората натрия наблюдается прогрессивное уменьшение интенсивностей всех полос поглощения до полной гибели окрашенных центров.

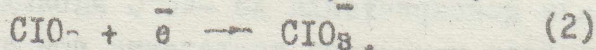
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Квартет со значительным расщеплением в спектре ЭПР облученного при температуре -196°C хлората калия по своим параметрам и температурной стабильности подобен центру, обнаруженному ранее в монокристаллах [2] и замороженных водных растворах NaClO_3 [9] и отнесен к радикалу $\cdot\text{ClO}_3$.

Образование радикала ClO_3^- естественно считать протекающим при ионизации аниона:

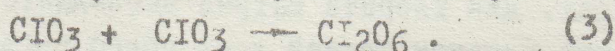


Обращает внимание низкая температура гибели линий ЭПР, ответственных за ClO_3^- . Имеются экспериментальные результаты [4], в которых показано, что радикал ClO_3^- в перхлоратах калия и аммония устойчив при более высоких температурах. В связи с этим трудно предположить, что исчезновение квартета, ответственного за ClO_3^- , происходит в результате его термического разложения. На это же указывает и то, что при уменьшении интенсивности сигнала ЭПР, обусловленного радикалом ClO_3^- , образования хлоркислородных радикалов не наблюдается. Поэтому мы считаем, что в области температур, в которой происходит исчезновение сигнала ЭПР радикала ClO_3^- , электрон, локализованный на неглубоких ловушках, освобождается и вступает в реакцию рекомбинации



Поскольку в оптических спектрах при этих температурах не наблюдается увеличения оптических плотностей полос поглощения, относящихся к хлоркислородным анионам, реакция рекомбинации, по-видимому, не носит диссоциативный характер.

Эстафетная передача электрона, либо миграция самого радикала может привести к реакции димеризации



Различная температурная устойчивость электронных центров, по-видимому, и является причиной различной устойчивости радикала ClO_3^- в хлоратной и перхлоратной матрицах.

ClO_3^- в матрице KClO_4 образуется при комнатной температуре, являясь продуктом вторичной реакции. Устойчивость же при комнатной температуре электронных центров в этом случае определяет термостабильность и существование ClO_3^- в перхлоратах.

Образование интенсивного синглета в облученном при -196°C хлорате калия происходит при нагревании монокристалла от -20°C до $+35^\circ\text{C}$. При этих же температурах в опти-

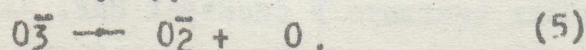
ческих спектрах наблюдается увеличение интенсивности максимума поглощения при 450 нм. Профили температурных зависимостей интенсивности синглета в спектрах ЭПР и интенсивности линии при 450 нм в оптическом спектре, реализуемые при прогреве кристаллов, облученных при -196°C , качественно совпадают — максимальная интенсивность наблюдается в области -35°C . При дальнейшем увеличении температуры наблюдается полная гибель синглета в спектрах ЭПР, интенсивность же линии в оптических спектрах уменьшается лишь до определенного значения и далее не изменяется. Остаточная интенсивность полосы при 450 нм в прогретых кристаллах совпадает с интенсивностью этой полосы при изодозном облучении кристалла при комнатной температуре. Эти наблюдения показывают, что полоса с поглощением в области 450 нм при температурах $-90^{\circ} + 0^{\circ}\text{C}$ состоит фактически из двух полос. За одну из них в KClO_3 ответственен парамагнитный центр. Последнее подтверждается следующим.

При прогреве облученного при -196°C NaClO_3 , где не наблюдается образования соответствующего синглета в спектрах ЭПР, отсутствует и характерное для облученного KClO_3 возрастание интенсивности оптической полосы при 450 нм. Малая ширина линии наблюдаемого синглета (3 гс) g -фактор, равный 2,0160 и слабая анизотропия g -фактора позволяют считать, что парамагнитным центром, ответственным за этот сигнал и за термически нестабильную составляющую полосы при 450 нм, является озонид-ион. Кроме того, известно [4], что максимум оптического поглощения озонид-иона лежит в области 450 нм. Параметры сигналов ЭПР чистых озонидов щелочных металлов хорошо изучены и содержатся в работах [5,6]. Вторая термически устойчивая составляющая линии при 450 нм, как предположено в работе [7], относится к захваченному на ловушке электрону. Образование озонид-иона можно представить миграцией атома кислорода с захватом стабилизированного в решетке электрона, наличие которого предполагается в низкотемпературных оптических спектрах облученного KClO_3 [7].

Атомы кислорода, имеющие сродство к электрону 2,2 эв, должны служить эффективными ловушками электронов.



При дальнейшем прогреве кристалла, начиная с температуры -30°C происходит интенсивная гибель O_3^- , объясняемая, по-видимому, термической неустойчивостью озонидов, при повышенных температурах [8]

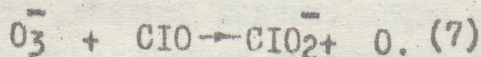


Сравнение центральной части спектра ЭПР, облученного при -196°C поликристалла $KClO_3$ (рис. 3а) со спектром ЭПР радикала ClO [8] (рис. 3б), даёт основание считать, что одним из продуктов низкотемпературного радиолиза $KClO_3$ является монооксид хлора. Термически неустойчивая монооксид хлора, разлагается в области температур $-30^\circ - 0^\circ\text{C}$. Этот факт подтверждается уменьшением интенсивности сигнала ЭПР и оптической полосы поглощения при 270 нм соответствующей максимуму поглощения ClO .

Термическую гибель монооксида хлора можно представить реакцией:



Ввиду того, что гибель озонид-иона и монооксида хлора происходит одновременно, не исключена также возможность реакции



Авторы благодарят Л.Т.Бугаенко за замечания при чтении рукописи статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Neal, *Canad. J. Chem.*, 37, 5, 979-987, 1959.
2. Л.В.Сериков, А.А.Васильев, Ю.А.Захаров. Изв. ТПИ, т. 199, 1969, стр. 76.
3. А.А.Васильев, Л.В.Сериков, Ю.А.Захаров, Настоящий сборник.

4. А.К. Какмаев, *J. M. McDouough, I. J. Solomon, Inorg. Chem.*,
1, 659, 1962.
5. *J. J. Solomon, J. Am. Chem. Soc.*, 84, 35, 1962
6. И.А. Казарновский и др. ДАН СССР, 129, 475, 1958
7. Ю.А. Захаров, Ю.Н. Сафонов, Л.В. Сериков, Настоящий сбор-
ник.
8. *P. W. Atkins, J. A. Brivato, N. Keen, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc.*,
4785, 1962..
9. В.Н. Белевский, Л.Т. Бугаенко, ВХХ, 13, (4), 948, 1968.