

К вопросу об образовании радикала перхлората при радиоллизе перхлоратных систем

В.Н.Белевский, И.К.Скороходов, Л.Т.Бугаенко

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Как известно, возможность образования радикалов ClO_4 постулировалась для различных процессов, в которых принимает участие ион перхлората. Так, Гомберг^[1] предположил, что радикал ClO_4 возникает при реакции I_2 с AgClO_4 в безводном эфире. Его образование в качестве нестабильного промежуточного продукта допускалось также в ряде процессов: при анодном окислении хлорной кислоты (сопровождается выделением ClO_2 и O_2 ^[2,3]), при термическом разложении перхлоратов^[4,5], в ряде цепных газовых реакций окислов хлора^[6], при ионизации перхлорат-иона под действием ионизирующего излучения.

Однако до последнего времени не получено однозначных доказательств образования этого радикала. Данные ЭПР также не дают определённого ответа. В работе^[7] сообщалось, что радикал ClO_4 наблюдался в спектре ЭПР при электролизе раствора NaClO_4 в ацетонитриле. Наблюдавшийся авторами этой работы спектр ЭПР, по-видимому, относился не к радикалу ClO_4 , а к продукту его распада — радикалу ClO_2 , так как полученная величина расщепления $\Delta_{\text{изо}} = 42$ МГц, т.е. 15 э, что как раз соответствует изотропной константе для ClO_2 ^[8]. Хирасава и Микаябо^[9], используя струевую методику и компьютер, наблюдали при импульсном электролизе NaClO_4 в ацетонитриле изотропный квартет с $\Delta_{\text{изо}} = 25$ э, приписанный ими радикалу ClO_4 . Полученная авторами константа СТР заметно отличается от константы СТР для ClO_2 .

При изучении методом ЭПР радиолиза перхлоратных систем [10-20] радикалов ClO_4 не обнаружили, хотя их образование пос-

тулировалось при обсуждении механизма радиолиза. Правда, Мортон^[21] сообщил об идентификации радикала ClO_4 в облученном рентгеновскими лучами при 77°K монокристалле KClO_4 . Полученные им параметры спектра ЭПР ($A_{\text{изо}} = 160$ Мгц, т.е. 57 э для ^{35}Cl и $g_{\text{ср}} = 2,05$) сильно отличаются от величины $A_{\text{изо}} = 25$ э, приписанной радикалу ClO_4 в работе^[9]. Наиболее вероятными частицами, образующимися при радиолизе KClO_4 , могут быть ClO_4 и $\text{ClO}_4^{\cdot-}$, однако Мортон делает из них выбор в пользу ClO_4 без достаточных оснований.

Хотя во всех работах, посвященных радиолизу перхлоратов и перхлоратных систем, радикал ClO_4 не наблюдался в спектре ЭПР (кроме работы^[21]), тем не менее ряд данных говорит о том, что этот радикал все же возникает при радиолизе. Сюда относятся результаты, полученные для γ -облученных при 77°K замороженных растворов HClO_4 ^[16] и NaClO_4 ^[18], перхлората оксония, нитрозилперхлората^[20]. Во всех этих матрицах зависимость изменения концентрации ClO_2 от температуры прогрева после облучения имеет сходный вид. При температуре жидкого азота образуется лишь малая часть ClO_2 , основное количество ClO_2 появляется при нагревании выше -50°С. В этой области температур количество ClO_2 возрастает для разных матриц в 2-15 раз, как на трех примерах показано на рис. I. Этот прирост происходит в одном и том же интервале температур (-50+ -30°С) во всех исследованных матрицах. Для некоторых из исследованных систем (растворы HClO_4 , кислые растворы NaClO_4) в области появления радикалов ClO_2 никакие другие радикалы в спектре ЭПР не проявляются.

Специальными опытами было показано, что появление радикала ClO_2 не связано ни с какими процессами распада или диспропорционирования стабильных продуктов превращения иона перхлората, например, ионов хлорита, гипохлорита и т.д. Единственно возможным объяснением является предположение, что двуокись хлора появляется при термическом распаде радикала ClO_4 , не наблюдающегося в исследованных матрицах в спектре ЭПР:

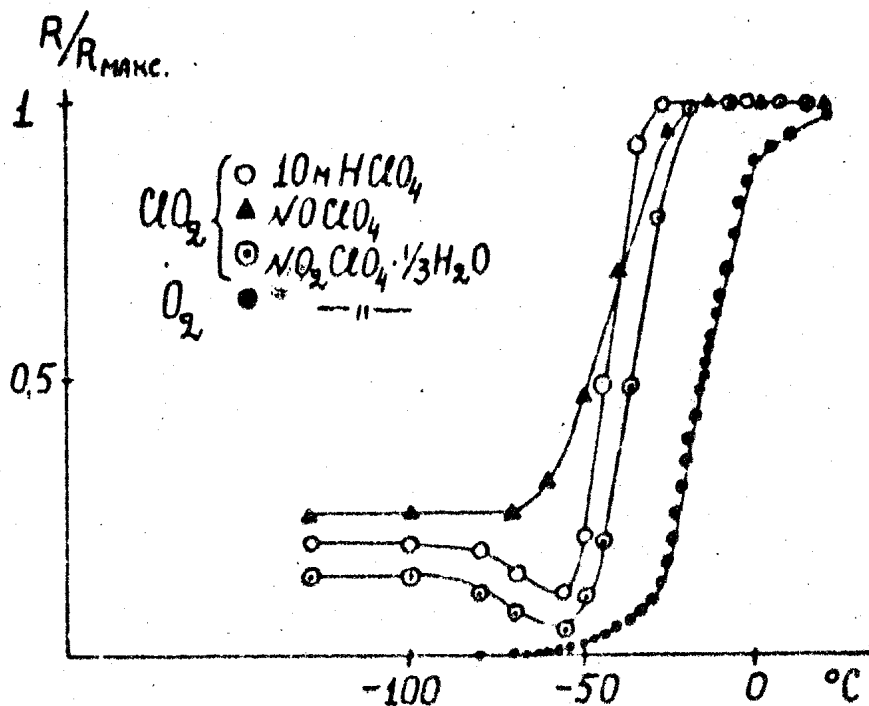


Рис. I. Изменение относительных концентраций ClO_2 и O_2 при нагревании облученных перхлоратных матриц.



Этот распад, как предполагалось [2,3], протекает и при анодном окислении хлорной кислоты. Такое предположение поддерживается также тем, что в области температур, в которой наблюдается прирост концентрации ClO_2 все исследованные матрицы становятся менее жесткими, размораживается вращение радикала ClO_2 и спектр его из анизотропного становится изотропным с $A_{\text{изо}} = 16,5$ э.т.е. в этой области температур облегчается процесс распада.

Если ClO_2 и O_2 образуются по реакции (1) в результате разложения радикала ClO_4 , то кинетические параметры процесса накопления ClO_2 и выделения O_2 в газовую фазу должны совпадать. Чтобы проверить это предположение, нами параллельно исследовалась кинетика образования ClO_2 и O_2 . Двуокись хлора определялась методом ЭПР на серийном радиоспектрометре, как описано в [16], кислород — масс-спектрометрически при помощи масс-спектрометра ИИ-1305.

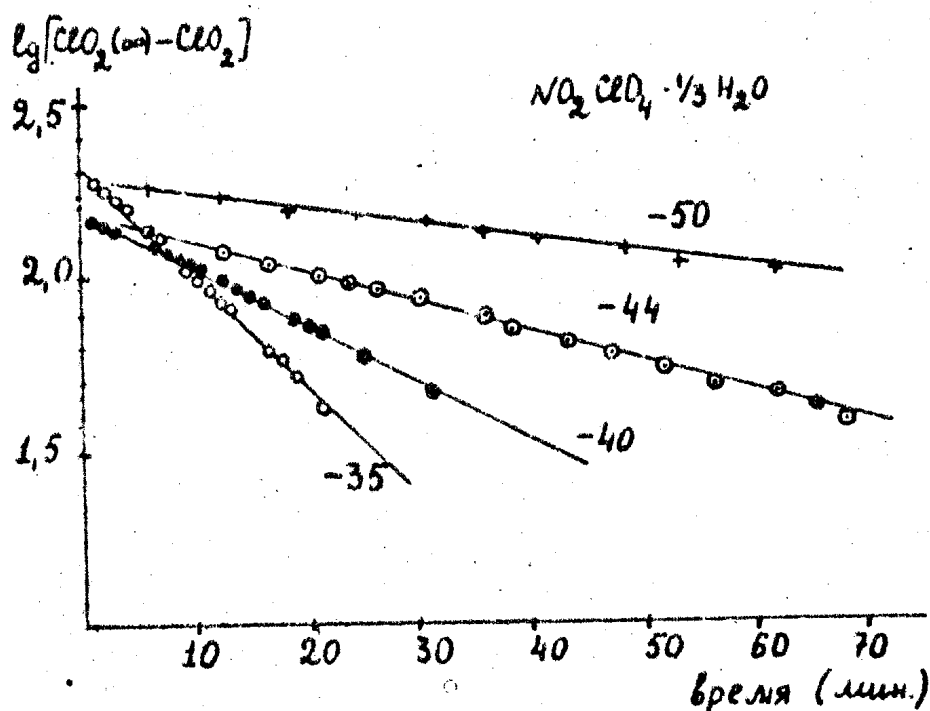


Рис. 2. Линейные анаморфозы кривых появления ClO_2 .

Кинетика появления ClO_2 изучалась в изотермических условиях в температурном интервале $-55 \div -28^\circ\text{C}$ для облученных при 77°K гидрата перхлората нитрония ($\text{NO}_2\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, описан в работе [22]) и 12,5М водного раствора хлорной кислоты, для которых в области появления ClO_2 не имеется фазовых переходов.

Кинетика появления O_2 исследовалась в γ -облученном при 77°K гидрате перхлората нитрония, который является достаточно "рыхлой" матрицей, и кислород из нее выделяется и при очень низкой температуре. Кинетика выделения O_2 снималась при постоянной скорости нагревания (от $0,5$ до 2° в мин.). Гидрат перхлората нитрония был взят в виде мелкого порошка. Выделение кислорода изучалось в интервале температур от -196 до 20°C , выделением кислорода из необлученного препарата можно пренебречь.

Типичные кинетические кривые для выделения ClO_2 приведены на рис. 2 в координатах реакции первого порядка. Как видно, кинетика появления ClO_2 удовлетворяет реакции первого порядка. Зависимость константы скорости реакции появления ClO_2 от температуры (см. рис. 3) определяется следующим выражением:

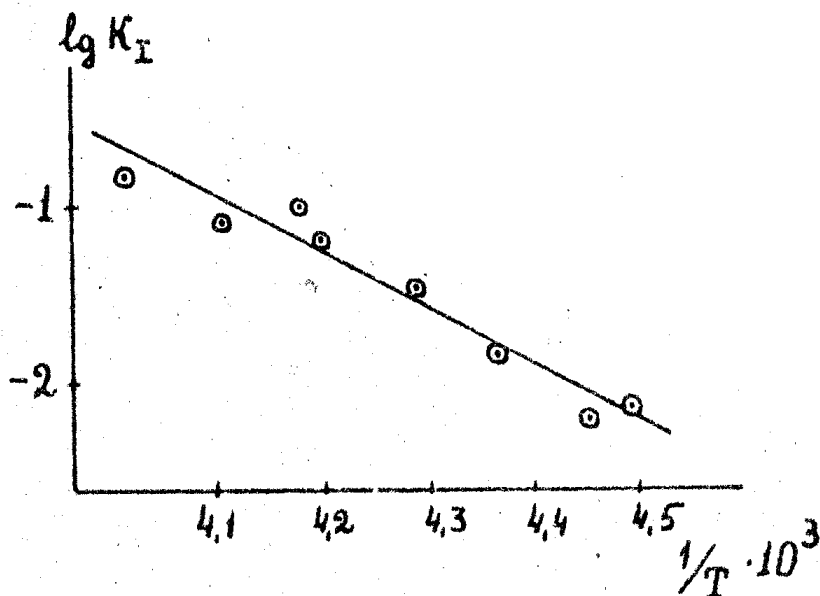


Рис. 3. Зависимость константы скорости появления O_2 от температуры для гидрата перхлората нитрония.

$$K_I = 10^{10,6} \exp\left(\frac{-13,9 \pm 2 \text{ ккал}}{RT}\right) \text{ мин}^{-1}$$

Типичная кривая выделения O_2 приведена на рис. 1. Как видно, увеличение давления O_2 происходит симбатно с ростом концентрации ClO_2 в объеме образца, хотя политермические кривые за счет затрудненности диффузии сдвинуты по сравнению с кривыми для ClO_2 в область более высоких температур на $10-15^\circ$. В то же время скорость выделения O_2 при постоянной скорости нагрева имеет максимум в интервале $-40 \pm -35^\circ C$, что почти совпадает с максимумом скорости образования ClO_2 , снятых в тех же условиях (на рис. 1 кривые накопления ClO_2 получены не при постоянной скорости нагревания, а при выдерживании в течение 2 мин при указанных на графике температурах).

Из политермических кривых по давлению кислорода можно оценить в предположении о первом порядке реакции энергию активации для скорости выделения O_2 по уравнению:

$$\ln\left(\frac{dP_{O_2}}{dt}\right)_i = \ln K_0 + \ln(P_{O_2}^0 - P_{O_2}^i) - E/RT$$

Для интервала температур $-55 \pm -20^\circ C$ получаем значение энергии активации $10-14$ ккал/моль, а для области $-20 \pm 0^\circ C$ наблю-

даемая энергия активации равна 2-6 ккал/моль. Первая величина согласуется со значением энергии активации реакции появления ClO_2 (13,9+2 ккал/моль), вторая величина, по-видимому, отвечает энергии активации диффузии кислорода в данной матрице.

Изложенные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что оба продукта - и двуокись хлора и молекулярный кислород - образуются в одном и том же процессе, что хорошо согласуется с реакцией (I) распада радикала перхлората.

Таким образом, полученные нами данные подтверждают гипотезу об образовании радикала перхлората при действии ионизирующего излучения на ион перхлората.

Авторы выражают благодарность Р. Сагитову за проведение масс-спектрометрических измерений.

Московский Государственный Университет
Химический факультет

Литература

1. M. Gomberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 398 (1923)
2. T.R. Vesck, R.W. Moulton, *J. Electrochem. Soc.* 103, 247 (1956)
3. М.А. Герович, Р.И. Каганович, В.А. Вергилесов, Л.Н. Горохов. ДАН СССР, 114, 1049 (1957).
4. А.В. Раевский, Г.Б. Манелис. ДАН СССР, 151, 886 (1963).
5. H.F. Cordes, *J. Phys. Chem.* 37, 1693 (1963)
6. A.J. Arvia, W.V. Basualdo, H.J. Schumacher, *Angew. Chem.* 67, 616 (1955)
7. A.H. Maki, W.H. Geske, *J. Chem. Phys.* 30, 1356 (1959)
8. P.W. Atkins, et al. *J. Chem. Soc.*, 4785 (1962)
9. R. Hirasawa, T. Mukaibo, *J. Chem. Phys.* 5, 7. 6 (1967)
10. J.E. Bennett, D.J.E. Ingram, D. Shouland, *Proc. Phys. Soc. Sec. A.* 69, 556 (1956)
11. T. Cole, *Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.)*, 46, 506 (1960)
12. T. Cole, *J. Chem. Phys.*, 35, 1169 (1961)

13. J. S. Hyde, E. S. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 65, 1635 (1961)
14. Д. М. Боярчук, Н. Я. Бубен, К. В. Дубовицкий, Г. Б. Манелис. Кинетика и катализ, 5, 823 (1964); 6, 828 (1965).
15. M. C. R. Symons, *Free radicals in inorganic chemistry*, Symposium, 10-12/IV, 1962. p. 76
16. В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко. ЖФХ, 41, 144 (1967).
17. В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко. Химия высоких энергий, 1, 253 (1967).
18. В. Н. Белевский, Л. Т. Бугаенко. ЖФХ, 42, 105 (1968).
19. L. A. Prince, E. R. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 69, 359 (1965)
20. В. Н. Белевский, Е. С. Румянцев, В. Я. Росоловский. ЖНХ, 13, 897 (1968).
21. J. R. Morton, *J. Chem. Phys.*, 45, 1800 (1966)
22. И. И. Скороходов, Г. М. Курбатов. ЖНХ, 12, 1711 (1967).