

УДК 541.117+541.515+539.196

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ТРОФИМОВ, Н. Я. БУБЕН

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ АТОМОВ ХЛОРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В ТВЕРДОЙ МАТРИЦЕ

(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 24 XI 1969)

Известно, что попытка обнаружить атомы хлора в твердой фазе в матрицах H_2 , Ag , Cl_2 при $4,2^\circ K$ методом э.п.р. оказалась неудачной⁽¹⁾, хотя их спектр э.п.р. в газовой фазе детально исследован^(2,3). В работе⁽¹⁾ это объясняется наличием сильного взаимодействия электрического поля матрицы с орбитальным моментом электрона, приводящего к анизотропному уширению линий, из-за чего интенсивность сигнала недостаточна для регистрации методом э.п.р. Недавно Гарднер сообщил, что он наблюдал спектр э.п.р. атомов хлора в γ -облученном при $77^\circ K$ молекулярном хлоре, адсорбированном на силикагеле⁽⁴⁾, однако позднее выяснилось, что этот спектр принадлежит не атомам Cl , а ион-радикалам Cl_2^- ^(5,6).

В настоящей работе показано, что хотя спектр э.п.р. атомов Cl в твердой фазе действительно не удастся получить, о присутствии их в твердом молекулярном хлоре можно судить по протеканию характерной реакции атомов хлора с молекулами кислорода.

Экспериментальная часть

Молекулярный хлор получали при реакции $KMnO_4$ с концентрированной HCl и очищали от примеси HCl и H_2O по обычным методикам. Затем молекулярный хлор вымораживали в ловушке при $-196^\circ C$ и после откачки следов воздуха перепускали в установку для получения атомарного хлора. Эта установка применялась ранее для изучения реакций тепловых атомов водорода, методика работы на ней описана авторами⁽⁷⁾. По интенсивности резонансного поглощения на атомах Cl в газовой фазе при $g = 4/3$ было подобрано оптимальное давление молекулярного хлора, составляющее около 0,1 тор.

В разрядной трубке из молибденового стекла спектра э.п.р. атомов хлора в газовой фазе не наблюдалось, после обработки стенок трубки концентрированной борной кислотой интенсивность сигнала была достаточной для наблюдения. В последующих экспериментах молекулярный хлор и продукты, образовавшиеся в высокочастотном разряде, вымораживались при температурах $-170 \div -160^\circ C$ в резонаторе спектрометра ЭПР-2 ИХФ. Масштаб расщеплений определялся по спектрам э.п.р. раствора ДФПГ в бензоле и Mn^{2+} в MgO . Значения g -факторов спектров и относительные концентрации парамагнитных центров измерялись сравнением со спектром сухого ДФПГ.

Результаты и их обсуждение. При вымораживании молекулярного хлора и продуктов разряда в трубке, обработанной H_3BO_3 , наблюдается асимметричный сигнал шириной около 70 эрст. в полях, соответствующих $g = 2$ (рис. 1). При всех других напряженностях магнитного поля резонансного поглощения не происходит*. При разряде в Cl_2 в чистой трубке указанный сигнал с $g = 2$ не появляется, поэтому естественно предположить, что он принадлежит радикалам, образовавшимся при взаи-

* Сигнал с $g = 4$ регистрируется до включения разряда и связан с парамагнитными центрами в стекле.

модействии атомов Cl либо с борной кислотой, либо с водой, оставшейся на стенках трубки после их обработки кислотой. Так как в трубке, тренированной после покрытия в течение нескольких дней при давлении $(1 \div 2) \cdot 10^{-2}$ тор, интенсивность сигнала значительно меньше, чем в нетренированной, второе предположение кажется более вероятным. Для окончательной проверки в чистую трубку ниже места разряда напускались пары тяжелой воды D_2O , при этом в спектре э.п.р. наряду с асимметричным дублетом с $g > g_{ДФПГ}$, который был в обработанной H_3BO_3 трубке, появляется триплет с $g < g_{ДФПГ}$ и $\Delta H_T = 8,5 \pm 0,5$ эрст. (рис. 1б). При напуске паров H_2O вместо этого триплета наблюдается широкий неразрешенный сигнал. Суммарный спектр в этом случае не отличается от спектра,

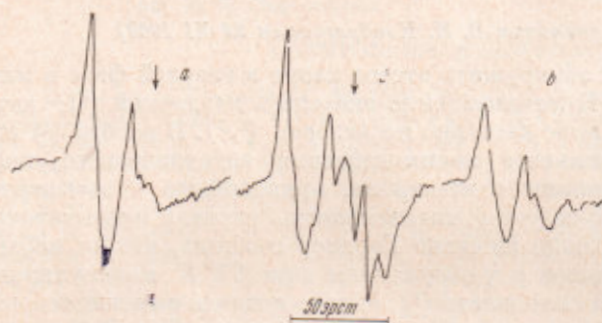


Рис. 1. Спектры э.п.р., записанные при вымораживании в вакууме при -160° продуктов разряда в Cl_2 в трубке, обработанной борной кислотой (а), и при вымораживании при -160° продуктов реакции в газовой фазе атомов Cl с D_2O (б), при разогревании этой матрицы до $-140^\circ C$ в вакууме (в). Стрелками указано положение g -фактора ДФПГ

полученного в обработанной H_3BO_3 трубке. Эта разница в спектрах при напуске D_2O и H_2O , а также то, что при последующем разогреве замороженного образца триплетный спектр исчезает при более низких температурах, чем асимметричный дублет (рис. 1в), позволяет заключить, что наблюдаемый сигнал свидетельствует об образовании двух различных парамагнитных частиц. По-видимому, при реакции атомов Cl с водой возникают

ОН(OD) и $HO_2(DO_2)$, поскольку спектр радикала ОН должен существенно измениться при замене атома Н на D (^{8, 9}), тогда как вид спектра HO_2 в основном обусловлен анизотропией g -фактора и мало меняется при замене водорода дейтерием (¹⁰). Реакция $Cl + H_2O \rightarrow OH, HO_2$ протекает в основном в газовой фазе: при вымораживании H_2O (D_2O) на поверхности трубки и пропускании над ней смеси молекулярного и атомарного хлора из разряда парамагнитного резонанса не наблюдается. Детальных заключений о механизме протекающих реакций сделать пока невозможно.

При разогреве в вакууме замороженных при -160° продуктов реакции в матрице молекулярного хлора происходит постепенное уменьшение интенсивности сигнала радикалов ОН и HO_2 . При температуре $-130 \div -120^\circ$ они полностью рекомбинируют. Если, однако, перед размораживанием в систему напустить воздух, картина существенно меняется. В этом случае при -130° появляются линии другого спектра, интенсивность которых быстро растет в узком интервале температур* и может в 10—20 раз превышать интенсивность спектра в незамороженном образце. Такой же спектр появляется и при разогреве в воздухе продуктов реакции, замороженных в чистой трубке (рис. 2а, б), в которой при низкой температуре нет сигнала э.п.р., т. е. нет радикалов ОН и HO_2 . Отсюда ясно, что образование новых радикалов не связано с вторичными реакциями ОН или HO_2 . Полученный спектр представляет собой квартет с примерно равными интенсивностями линий с параметрами $g = 2,01$, $\Delta H_p = 16 \pm \pm 0,5$ эрст. (рис. 2в). Наличие четырех компонент равной интенсивности свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с ядром со спи-

* Геометрия установки не позволяет поддерживать одну и ту же температуру на всей поверхности образца; в статье приводятся значения температуры, измеряемой терпарой на наружной стороне трубки в одной точке; имеет смысл лишь сопоставление этих значений для одного образца.

ном $3/2$, т. е. в данном случае с ядром хлора. Ширина индивидуальных линий $\Delta H_{\text{и}} = 5 \div 7$ эрст. Поскольку отношение магнитных моментов стабильных изотопов Cl^{35} и Cl^{37} около 1,2, разность величин расщеплений на этих ядрах должна составлять около $\Delta H \sim 1/2 \Delta H_{\text{р}} (1 - \mu_2/\mu_1) \sim 4$ эрст., т. е. ширина компонент в основном обусловлена наложением линий изотопов Cl^{35} и Cl^{37} . Параметры этого спектра хорошо согласуются с данными для радикала ClO_2 , стабилизированного в различных матрицах ^(11, 12) *. Хорошая разрешенность спектра при $-120 \div -130^\circ$ показывает, что расщепление в квартете близко к изотропному, следовательно, в матрице Cl_2 радикалы ClO_2 свободно вращаются при этих температурах и $A_{\text{изо}} \approx \Delta H_{\text{р}} = 16$ эрст. При замораживании разогретого образца до -160° квартет постепенно переходит в широкий асимметричный спектр общей шириной около 120 эрст. (рис. 2г, д). Это изменение спектра обратимо с температурой. Значение g -фактора для наиболее интенсивной линии анизотропного спектра на рис. 2д $g = 2,02$ совпадает со значением, приводимым в литературе для спектра ClO_2 ⁽¹¹⁾.

Значительное увеличение суммарной концентрации радикалов при образовании ClO_2 показывает, что атомы Cl действительно присутствуют в матрице твердого Cl_2 в наших условиях. Отсутствие парамагнитного резонанса на них в твердом теле, по-видимому, как это предполагалось в ⁽¹⁾, связано с особенностями спин-решеточного взаимодействия. Образование радикалов ClO_2 , таким образом, может служить одним из методов обнаружения атомов Cl в твердом Cl_2 и, возможно, в других матрицах.

Радикалы ClO_2 являются наиболее стабильными в этой системе промежуточными частицами при разогреве, однако они довольно быстро исчезают при удалении из образца кислорода. Откачка в течение 15–20 мин. до давления 10^{-2} тор при -130° сопровождается уменьшением концентрации радикалов более чем в 10 раз. По-видимому, при этом происходит распад ClO_2 на Cl и O_2 , так как энергия связи $D_{\text{Cl-O}_2}$ составляет лишь около $3 \div 4$ ккал/моль ⁽¹⁴⁾. При вторичном напуске воздуха концентрация ClO_2 почти не увеличивается, что, очевидно, связано с рекомбинацией атомов Cl при этой температуре. При откачке системы при -160° заметного уменьшения концентрации ClO_2 не происходит. Вероятно, коэффициент диффузии молекул O_2 в твердом хлоре при -160° слишком мал. Это объясняет и тот факт, что при первом напуске воздуха радикалы ClO_2 образуются не при -160° , а только после нагревания до -130° .

* Эта идентификация подтверждается и тем, что после напуска воздуха желтый цвет осадка при низкой температуре сменяется при разогреве красно-бурым; после прогрева до комнатной температуры эта окраска пропадает. Такое изменение окраски характерно для ClO_2 ⁽¹³⁾.

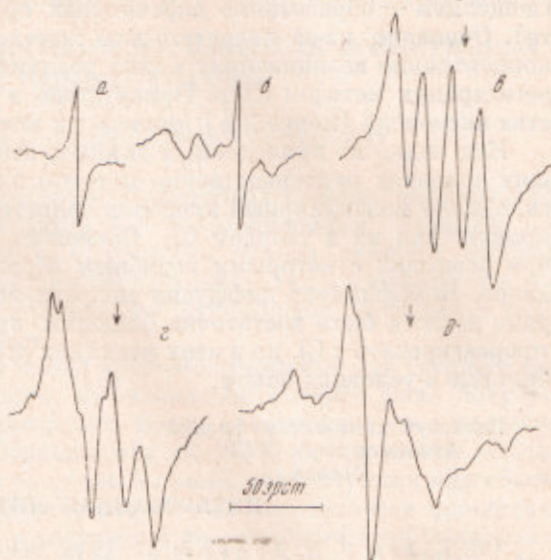


Рис. 2. Спектры э.п.р., записанные при вымораживании в вакууме при -160° продуктов разряда в Cl_2 в чистой трубке; единственная линия — сигнал ДФПГ (а), при разогреве полученного образца до -130° на воздухе (б), при дальнейшем повышении температуры до -120° (в), при замораживании образца до -160° (г). Стрелками указано положение g -фактора ДФПГ

В заключение следует отметить, что ClO_2 возникают при взаимодействии молекулярного O_2 только с атомами Cl , но не с молекулами Cl_2 , так как разогрев твердого Cl_2 без атомов (при выключенном разряде) в присутствии воздуха не сопровождается появлением резонансного поглощения.

Попытки получить спектры э.п.р. радикалов, образующихся при реакции в твердой фазе атомов Cl с молекулярным водородом, метаном и этиленом оказались неудачными, хотя при напуске водорода наблюдалось его поглощение в замороженном образце, а при напуске этилена наряду с поглощением — образование окрашенных продуктов (осадок розового цвета). Очевидно, из-за недостаточной жесткости матрицы Cl_2 стационарная концентрация возникающих в этих реакциях радикалов слишком мала для регистрации методом э.п.р. Присутствие в этих газах небольшого количества кислорода (менее 2%) приводит к появлению спектра радикала ClO_2 .

Как видно из приведенных данных, атомы хлора в твердой фазе в наших условиях непосредственно методом э.п.р. зарегистрировать не удается, однако молекулярный кислород является чувствительным индикатором присутствия их в твердом Cl_2 . Возможно, имеются и другие соединения, при реакциях с которыми подобным образом могут «проявиться» атомы хлора. Коэффициент диффузии молекул этих веществ в исследуемой матрице должен быть достаточно большим, чтобы они могли сблизиться и прореагировать с Cl , но в этих реакциях должны возникать радикалы, стабильные в условиях опыта.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. K. Jen, S. N. Foner et al., *Phys. Rev.*, **112**, 1169 (1958). ² V. Beltian-Lopez, H. G. Robinson, *Phys. Rev.*, **123**, 161 (1961). ³ A. Carrington, D. H. Levy, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4093 (1966). ⁴ C. L. Gardner, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2991 (1967). ⁵ J. E. Bennett, B. Mile, B. Ward, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5556 (1968). ⁶ C. L. Gardner, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5558 (1968). ⁷ В. Д. Шагров, И. И. Чхеидзе и др., *Хим. высоких энергий*, **2**, 413 (1968). ⁸ H. E. Radford, *Phys. Rev.*, **126**, 1035 (1962). ⁹ J. A. Brivati, M. C. R. Symons et al., *Trans. Farad. Soc.*, **63**, 2142 (1967). ¹⁰ S. J. Wyard, R. S. Smyth, F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2780 (1968). ¹¹ P. W. Atkins, J. A. Brivati, et al., *J. Chem. Soc.*, 1968, 4785. ¹² А. В. Дубовицкий, Г. Б. Манелис, *Кинетика и катализ*, **6**, 828 (1965). ¹³ Краткая химическая энциклопедия, **5**, М., 1967. ¹⁴ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., *Энергии разрыва химических связей*, Справочник, Изд. АН СССР, 1962.