

脉冲 CO_2 激光作用下光气在 BCl_3 中的分解与生成

李 丽 陈关城 蔡增良 康 宁

(中国科学院青海盐湖研究所)

提要: 研究了在脉冲能量为 0.8 焦耳的 TEA CO_2 激光作用下 BCl_3 中光气的分解与生成。峰值功率密度约 10^6 瓦/厘米² 的脉冲 CO_2 激光, 既不引起 BCl_3 中 COCl_2 的分解, 也不引起 BCl_3 中的 CO 和 Cl_2 生成 COCl_2 。在焦点区峰值功率密度约 10^8 瓦/厘米² 的 CO_2 激光, 则引起 BCl_3 中光气的分解和生成。

Decomposition and formation of COCl_2 in BCl_3 with TEA CO_2 laser radiation

Li Li, Chen Guancheng, Cai Zengliang, Kang Ning

(Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica)

Abstract: We have investigated the decomposition and formation of COCl_2 in BCl_3 with a TEA CO_2 laser of 0.8 J pulse energy. Our experiments show that unfocused and pulsed CO_2 laser radiation with a peak power density of $\sim 10^6 \text{w/cm}^2$ did not cause the dissociation of COCl_2 in BCl_3 . CO_2 laser radiation with a peak power density at the focus of $\sim 10^8 \text{w/cm}^2$ causes both the dissociation and the formation.

用连续 CO_2 激光去除 BCl_3 中光气已有报导^[1,2]。实验中发现 BCl_3 在反应前后没发生明显变化, 只起红外敏化剂的作用。我们研究了在脉冲 CO_2 激光作用下光气在 BCl_3 中的行为。

所用的 TEA CO_2 激光器输出 10.6 微米带 P(20) 支激光辐射, 脉冲能量 0.8 焦耳, 脉宽约 200 毫微秒, 聚焦前峰值功率密度约 10^6 瓦/厘米², 用焦距为 6 厘米的 NaCl 透镜聚焦后, 焦点处功率密度约 10^8 瓦/厘米²。圆柱型玻璃反应池长 10 厘米, 内径 3 厘米, 两端安有 NaCl 窗口。 BCl_3 为英国 BDH 产

品, 纯度 98%, 约含有 1% 的光气。

实验表明: 光气中不含 BCl_3 时, 无论聚焦的或不聚焦的脉冲 CO_2 激光, 都不引起光气的分解。而 BCl_3 中含有的光气, 不聚焦的脉冲 CO_2 激光不引起它的分解, 但聚焦的激光能分解 BCl_3 中的光气。在焦点区看到了 BCl_3 的可见荧光, 照射后, BCl_3 无明显变化, 但有 CO 出现。

图 1 为 10 托含 COCl_2 杂质的 BCl_3 在激光照射前后的红外光谱图。 COCl_2 的 ν_4 基频为 849厘米^{-1} , 在 500 次脉冲激光照射后,

收稿日期: 1981 年 6 月 15 日。

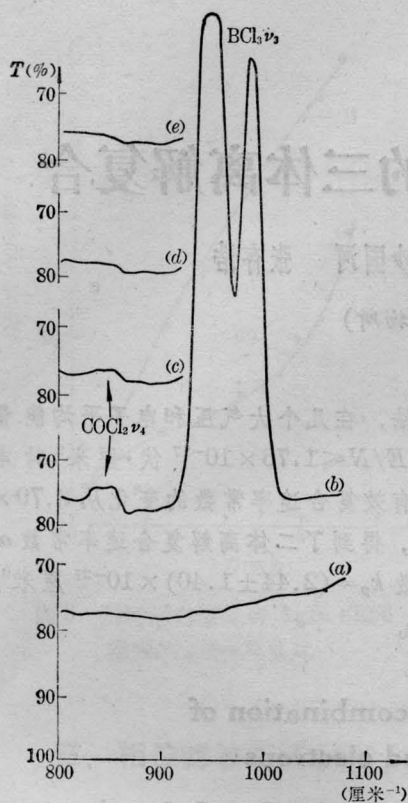


图1 聚焦脉冲 CO_2 激光辐照下光气吸收峰的变化(BCl_3 压力 10 托)

(a) — 空池基底; (b) — 10 托 BCl_3 不照激光; (c) — 500 脉冲后; (d) — 1000 脉冲后; (e) — 1500 脉冲后

光气大部消失, 而 BCl_3 无明显变化。

图2为300托含 COCl_2 的 BCl_3 中的光气含量随激光脉冲次数的变化。当 CO_2 激光照射 2300 个脉冲后, COCl_2 的量已大大

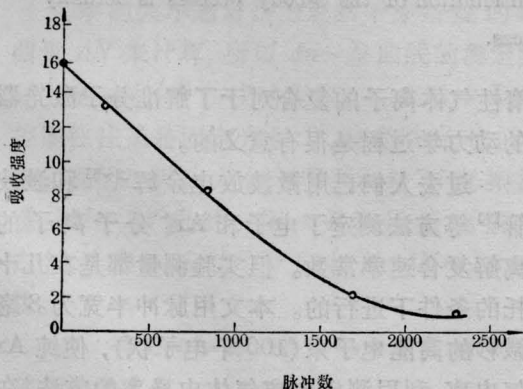


图2 光气的相对吸收强度随聚焦 CO_2 激光脉冲数的变化

(BCl_3 和 COCl_2 总压为 300 托)

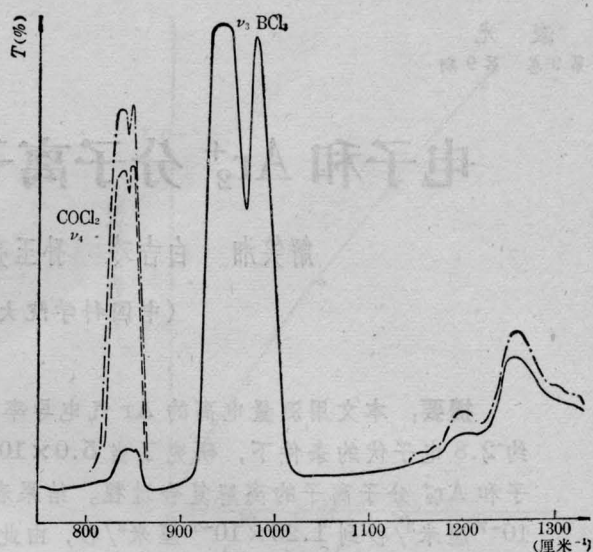
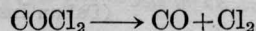


图3 BCl_3 存在时在聚焦 CO_2 脉冲激光作用下 CO 和 Cl_2 生成 COCl_2
实线—照射前; 虚线—1000 脉冲后;
点划线—2000 脉冲后

减少, 但仍然没有完全消失。在红外吸收光谱图的 2143 厘米^{-1} 处出现了 CO 吸收峰, 说明 COCl_2 分解反应是:



在聚焦照射时, 在焦点区可以看到 BCl_3 发出的可见荧光, 说明这里的 BCl_3 处于高激发态, 具有很高的能量, 部分离解为碎片。我们认为 COCl_2 的分解是由于高能 BCl_3 分子或 BCl_3 离解碎片把能量传递给光气的结果。在这里, BCl_3 不参加反应, 只起从红外场汇集和传递能量的作用。

在分解 COCl_2 实验的基础上, 我们考虑了是否可利用 BCl_3 在脉冲 CO_2 激光作用下所得到的能量, 促进 CO 和 Cl_2 合成光气?

在避免暴露日光和可见光的情况下, 无论用聚焦或不聚焦的 TEA CO_2 脉冲激光照射不含有 BCl_3 的 CO 和 Cl_2 的混合物, 不见光气生成; 但当加入 BCl_3 后, 用聚焦激光照射时, 焦点区有可见荧光, 光气迅速生成。用不聚焦激光照射时, 光气仍不生成, BCl_3 在过程中无变化。

(下转第 569 页)

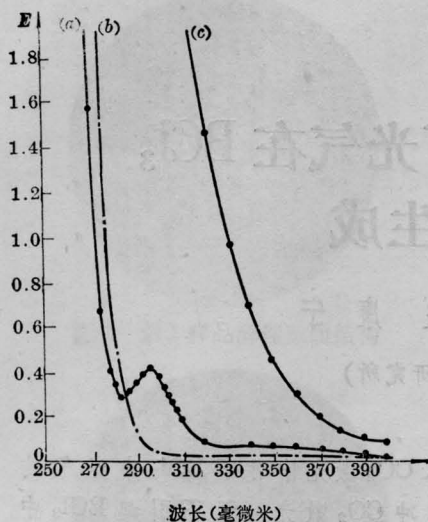
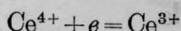
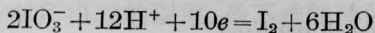


图3 反应物混合前后紫外吸收光谱的比较
(a)—0.0185 摩尔 CeCl_3 溶液; (b)—0.100 摩尔 KIO_3 溶液; (c)—0.100 摩尔 $\text{KIO}_3 + 0.0185$ 摩尔 CeCl_3 混合溶液



$$E^0 = +1.26 \text{ 伏(盐酸介质)}$$



$$E^0 = +1.19 \text{ 伏}$$

因此,按电化学理论,在通常条件下, IO_3^- 是不能将 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} 的。但经光辐照,使 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 电子受激而进入 $5d$ 轨道,使 CeIO_3^{2+} 通过反应位垒而变为活化络合物 $[\text{CeIO}_3^{2+}]^*$ 。这时,受激的 $4f^1$ 电子转移至配

位体,从而变为 Ce^{4+} ; 配位体得到电子而变为 IO_3^- 自由基^[9], 然而,由它又如何还原为 IO_3^- 的机制尚需进一步探讨。

(4) 用光子代替化学试剂引发化学反应,这对环境保护、减少核废物处理及寻找新的稀土元素分离方法等方面具有积极的现实意义。此光化学反应在液相中进行,避免了在气相中进行的许多困难。三价铈的激发态在反应以前能量没有被周围的溶剂分子所淬灭,这说明在光的作用下, Ce^{3+} 被激发的速率大于分子间能量传递消激发的速率,这为萃取分离等工业生产的连续过程提供了可能性。

李玲珍同志参加了部分实验,本工作曾得到湖南师范学院物理系的热情支持,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] T. Donohue; *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **61**, 601.
- [2] T. Donohue; *Optical Engineering*, 1979, **18**, 181.
- [3] 汪葆浚等编;《分析化学》下册,人民教育出版社,1965, p.198.
- [4] N. V. Sidgwick; *The Chem. Elements and Their Compounds* Oxford Universtiy press, 1952, **2**, 1151~1154.
- [5] G. R. Choppin, S. L. Bertha; *J. Inorganic Nucl., Chem.* 1973, **35**, 1309.

(上接第 571 页)

图3为12托 BCl_3 、12托 CO 和35托 Cl_2 的混合物中的光气吸收峰随聚焦辐射次数的变化。

我们认为,在聚焦情况下,仍然是处于高能状态的 BCl_3 或 BCl_2 的离解碎片把能量转移给 CO 和 Cl_2 , 从而促使光气生成。

在 CO_2 脉冲激光作用下光气在 BCl_3 中是分解还是生成取决于 CO 、 Cl_2 及 COCl_2 的含量。当混合物中只有 BCl_3 和少量光气时,分解是主要的;当混合物中除了 BCl_3 外还有

大量的 CO 和 Cl_2 , 而 COCl_2 是少量时,生成是主要的。从图2可看出,光气量较多时,开始光气量随激光脉冲数直线下降,后来下降变慢,最后有不下降的趋势,这是因为分解所产生的 CO 和 Cl_2 重新合成 COCl_2 的速率已与光气分解速率接近相等的缘故。

参 考 文 献

- [1] J. A. Merritt et al.; *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 3545.
- [2] H. R. Bachmann et al.; *J. Photochem.*, 1979, **10**, 433.