

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ МЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТНЫМИ ИОНАМИ МЕТОДОМ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

В. Б. Емельянов, Л. И. Грищенко, В. А. Луненок-Бурмакина

Ионы $S_2O_8^{2-}$ окисляют мышьяковистую кислоту до мышьяковой. В работе [1] предполагается, что эта реакция протекает по радикальному механизму. Методом конкурирующих реакций была изучена реакция ионов SO_3^{2-} с пероксодисульфатными ионами, в которой степень окисления серы увеличивается на две единицы, как и у мышьяка в случае окисления мышьяковистой кислоты [2]. Было установлено, что перенос электронов при окислении сульфитных ионов происходит в результате нескольких промежуточных стадий с образованием в первой из них сульфатных радикал-ионов.

В данной работе методом конкурирующих реакций изучена возможность образования радикал-ионов SO_4^- в реакции мышьяковистой кислоты с ионами пероксодисульфата. В качестве акцепторов сульфатных радикал-ионов использовали тимин (2,4-диокси-5-метилпиримидин), метанол и 2-пропанол при pH 2 и НДМА (*n*-нитрозодиметиланилин), метанол и 2-пропанол при pH 6,8. Указанную среду создавали добавлением раствора серной кислоты (pH 2) или фосфатного буфера (pH 6,8). Скорость взаимодействия предполагаемых промежуточных сульфатных радикал-ионов, образующихся в системе, с двумя их акцепторами определяли измерением на спектрофотометре МОМ-202 концентрации тимина при $\lambda=264$ нм и НДМА при $\lambda=440$ нм. Концентрацию веществ, конкурирующих с тимином за сульфатные радикал-ионы, изменяли в пределах $1,8 \cdot 10^{-2}$ — $3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л для метанола и $2,5 \times 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ для 2-пропанола, а с НДМА — в пределах $0,9 \cdot 10^{-3}$ — $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л для метанола и $0,25 \cdot 10^{-3}$ для 2-пропанола. Метанол и 2-пропанол очищали перегонкой; пероксодисульфат калия марки «ч. д. а.» и НДМА дважды перекристаллизовывали; тимин, серную кислоту, фосфатный буфер марки «х. ч.» и оксид мышьяка марки «ч. д. а.», из которого готовили раствор мышьяковистой кислоты, дополнительной очистке не подвергали. Все растворы приготавливали на трижды дистиллированной воде.

Растворы спиртов, серной кислоты, пероксодисульфата калия, фосфатный буфер в исследуемой области света не поглощали и в отдельности, и при совместном присутствии. Незначительное поглощение растворов мышьяковистой и мышьяковой кислот учитывали при расчетах путем вычитания из оптической плотности системы увеличения оптической плотности вследствие перехода всей мышьяковистой кислоты в мышьяковую, которое устанавливалось специальным контрольным определением. С помощью калибровочной кривой по вычисленной оптической плотности системы находили концентрацию НДМА или тимина в системе после окисления мышьяковистой кислоты.

Для определения относительных констант скорости реакций предполагаемых сульфатных радикал-ионов с их акцепторами при комнатной температуре к 50 мл раствора, содержащего $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л тимина или $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л НДМА, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л мышьяковистой кислоты, 1×10^{-2} моль/л серной кислоты или фосфатного буфера, а также метанол или 2-пропанол, добавляли 50 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора перокси-

Таблица 1

Константы скорости реакции предполагаемых сульфатных радикал-ионов с тимином и вторыми акцепторами

Второй акцептор	$k_2/k_1 \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^{-10}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
Метанол	$0,222 \pm 0,011$	$1,44 \pm 0,46$
2-Пропанол	$7,55 \pm 0,37$	$1,52 \pm 0,49$

дисульфата калия. Через 4 мин после сливания определяли концентрацию первого акцептора (тимина или НДМА), которая уменьшалась, по-видимому, в результате его взаимодействия с радикал-ионами SO_4^- . Для доказательства образования этих радикал-ионов находили относительные константы скорости реакции сульфатных радикал-ионов со спиртом и тимином или НДМА.

Расчет относительных констант скорости конкурирующих реакций выполняли, как в работе [3]: $\text{тимин} + \text{SO}_4^- \xrightarrow{k_1} \text{продукт}$ и $\text{A} + \text{SO}_4^- \xrightarrow{k_2} \text{продукт}$ или $\text{НДМА} + \text{SO}_4^- \xrightarrow{k_1} \text{продукт}$ и $\text{A} + \text{SO}_4^- \xrightarrow{k_2} \text{продукт}$, где А — метанол или 2-пропанол. Отношение k_2/k_1 рассчитывали методом наименьших квадратов на ЭВМ МИР-1.

Таблица 2

Константы скорости реакции предполагаемых сульфатных радикал-ионов с НДМА и вторыми акцепторами

Второй акцептор	k_2/k_1	$k_2 \cdot 10^{-7}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	
		в системе $\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	по [6]
Метанол	$0,0121 \pm 0,059$	$2,78 \pm 0,92$	$2,5 \pm 0,4$
2-Пропанол	$0,0360 \pm 0,0017$	$8,3 \pm 2,7$	$8,5 \pm 3$

В табл. 1 представлены относительные константы скорости реакции предполагаемых сульфатных радикал-ионов с метанолом и тимином, с 2-пропанолом и тимином и вычисленные по этим данным абсолютные константы скорости реакций сульфатных радикал-ионов с тимином k_1 при использовании величин k_2 , приведенных в работе [4]:

$$k_{\text{SO}_4^- + \text{CH}_3\text{OH}} = 3,2 \cdot 10^6; \quad k_{\text{SO}_4^- + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = (8,5 \pm 3) \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Константы скорости реакции тимина с предполагаемыми радикал-ионами SO_4^- k_1 , рассчитанные по двум независимым сериям опытов с применением в качестве вторых акцепторов метанола и 2-пропанола, близки. Это является доказательством того, что при окислении мышьяковистой кислоты ионом пероксодисульфата при рН 2 образуются в промежуточной стадии реакции сульфатные радикал-ионы.

Относительные константы скорости реакции предполагаемых радикал-ионов SO_4^- с метанолом и НДМА, 2-пропанолом и НДМА и вычисленные с их помощью абсолютные константы скорости реакции сульфатных радикал-ионов с метанолом и 2-пропанолом k_2 представлены в табл. 2. При расчете k_2 использовали значение k_1 , приведенное в работе [5]: $k_{\text{SO}_4^- + \text{ндма}} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Константы скорости реакции метанола и 2-пропанола с промежуточными продуктами взаимодействия мышьяковистой кислоты с пероксодисульфатными ионами близки к значениям констант скорости реакции этих спиртов с радикал-ионами SO_4^- , приведенными в [6]. Из этого следует, что при окислении мышьяковистой кислоты пероксодисульфатными ионами при рН 6,8 в промежуточной стадии реакции образуются сульфатные радикал-ионы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что повышение степени окисления мышьяка на две единицы в реакции мышьяковистой кислоты с ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ происходит в широком интервале рН многостадийно с одноэлектронным переносом в промежуточных стадиях.

1. House D. A. Kinetics and mechanism of oxidation by peroxidisulfate.— Chem. Rev., 1962, 62, N 2, p. 185—289.
2. Исследование реакции пероксодисульфата калия с сульфитом натрия и термического разложения водного раствора пероксодисульфата калия / Г. Г. Лезина, В. А. Лу-

- иснок-Бурмакина, В. Б. Емельянов, С. К. Рубаник.—Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 3, с. 826—829.
3. Шевчук Л. Г., Высоцкая Н. А. Сравнение скоростей реакции окисления органических веществ гидроксильными радикалами разного происхождения.—Докл. АН СССР, 1970, 191, № 6, с. 1099—1101.
 4. Dogliotti L., Hayon E. Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions.—J. Phys. Chem., 1967, 71, N 8, p. 2511—2516.
 5. Ross A. B., Neta P. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution.—U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Ref. Data Ser., 1979, 65, N 1, p. 1—55.
 6. Pulse radiolysis and electron spin resonance studies concerning the reaction of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ alcohols and ethers in aqueous solution/H. Eibenberger, S. Steenken, P. O'Neill, D. Schulte-Frolinde.—J. Phys. Chem., 1978, 82, N 6, p. 749—750.

Киевский
медицинский институт

Поступила
9 ноября 1982 г.

УДК 621.315.592.3:669.87'669.779

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

А. А. Лобанов

Состояние поверхности кристаллов полупроводников чувствительно к режимам термической обработки и условиям ее проведения, поскольку поверхность кристалла является областью с максимальным содержанием дефектов кристаллографической структуры. Различия в строении кристаллической решетки поверхности и внутренних областей кристалла, а также термически активируемые процессы на границе раздела твердой и газовой фаз определяют характер воздействия термообработки на состояние поверхности кристаллов фосфида галлия.

Изменение состояния поверхности кристаллов при термической обработке прежде всего связано с неконгруэнтным испарением компонентов в широком интервале температур. Вследствие интенсивного испарения фосфора происходит диссоциация соединения, сопровождающаяся появлением жидкого галлия на поверхности кристалла [1—4]. Создавая избыточное давление паров летучего компонента по отношению к равновесному, определяемому диаграммой состояния системы галлий—фосфор, можно регулировать или полностью предотвратить испарение фосфора. Испарение фосфора в значительной степени зависит от химического состава окружающей среды. Так, скорость испарения фосфора с поверхности кристаллов фосфида галлия в атмосфере аргона близка к скорости испарения фосфора в вакууме. При тех же условиях скорость испарения фосфора в атмосфере водорода значительно ниже [4]. Поскольку поверхность кристалла неоднородна, испарение фосфора происходит неравномерно по площади кристалла. В результате после термической обработки образуются микродефекты, которые в соединениях $\text{Al}^{\text{III}}\text{V}$ и фосфиде галлия, в частности, изучены недостаточно.

Нами исследованы природа и закономерности образования при термической обработке микродефектов на поверхности кристаллов фосфида галлия, легированного серой, теллуром и цинком.

Состояние поверхности образцов после термообработки оценивали по данным измерений концентрации носителей заряда, плотности дислокаций, изучения распределения, формы и химического состава микродефектов. Форму и распределение микродефектов изучали с помощью микроскопа отраженного света типа «Niofot-2» и растрового электронного микроскопа типа «Стереоскан». Химический состав поверхностных