

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСОНИТРИТА И НИТРИТА ПРИ ФОТОЛИЗЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИТРАТОВ

М.Б. Миклин, В.А. Ананьев, С.Ю. Лырщиков, Н.В. Нелюбина, А.В. Скибина

Показано, что при действии на кристаллические нитраты света с длиной волны 254 нм при 300 К образуются ионы пероксонитрита и нитрита. При фотолизе электронно-возбужденный ион нитрата претерпевает изомеризацию с образованием цис и транс изомеров пероксонитрита, а ионы нитрита являются продуктами вторичных превращений пероксонитрита.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование фотолиза кристаллических нитратов имеет семидесятилетнюю историю. В качестве конечных продуктов фотолиза выявлены кислород и ионы нитрита и пероксонитрита. До недавнего времени количественные определения продуктов разложения проводили в растворах фотолизированных образцов. Анализ нитрита проводится методом Шина (диазотирование) после растворения образца в дистиллированной воде (рН 7). Определение пероксонитрита проводится потенциометрическим титрованием перманганатом после растворения при рН 13. Данные, полученные с использованием указанных методик, использовали для определения механизма фотолиза. Недавно опубликованные работы, связанные с анализом используемых методик химического определения продуктов фотолиза, показали их существенные недостатки [1, 2]. Выяснилось, что пероксонитрит дает вклад в определение ионов нитрита [1], а количество определяемого пероксонитрита весьма существенно зависит от рН при котором производится растворение фотолизированного образца. Для построения адекватного механизма фотолиза кристаллических нитратов необходимо провести определение продуктов разложения непосредственно в твердой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались монокристаллические и поликристаллические образцы нитратов щелочных (натрий, калий, рубидий, цезий) и щелочно-земельных (стронций, барий) металлов. Для определения кинетики накопления нитрита и пероксонитрита использовали их поглощение в УФ и ИК областях спектра. Оптические спектры измеряли на спектрофотометре «Spectord UV/Vis». Инфракрасные спектры диффузного отражения регистрировали на Фурье-спектрометре Tenzor 27 (Bruker). В качестве источника света для

фотолиза использовали ртутную лампу низкого давления с увиолевым баллоном, около 90% излучения которой приходится на длину волны 254 нм. Все эксперименты выполнены при 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все изученные нитрата под действием УФ света приобретают желтую окраску, а в их оптических спектрах появляется полоса поглощения с максимумом в области 330- 355 нм обусловленная поглощением пероксонитрита. В инфракрасном спектре в результате фотолиза наблюдаются новые линии, обусловленные ионами пероксонитрита и нитрита. Никаких других продуктов фотолиза не обнаружено.

Накопление ионов пероксонитрита и нитрита в процессе фотолиза кристаллических нитратов бария и цезия представлено на рис. 1 и 2 (ИК спектроскопия фотолизированных порошков). Поскольку коэффициенты молярного поглощения не определены, то зависимости приведены с нормированием на максимальные значения функции Кубелки-Мунка, достигнутые в эксперименте. Для остальных нитратов получены подобные зависимости.

Как можно видеть, в начальной стадии фотолиза (в нитрате бария до 30 минут экспозиции) в твердой фазе ионы нитрита отсутствуют.

Индукционный период на кривой накопления ионов нитрита в твердой фазе однозначно доказывает, что NO_2^- является продуктом вторичных превращений. И как нам представляется, его предшественником служит ион пероксонитрита.

Разработанная авторами йодометрическая методика определения пероксонитрита [3], исключая влияние рН растворения на результаты анализа, была апробирована при изучении фотолиза нитрата стронция.

Накопление ионов пероксонитрита в монокристаллах (УФ спектры) и порошках (химический анализ) нитрата стронция показано на рис. 3. Можно отметить хорошее совпадение результатов полученных в твердой фазе и в растворах фотолизированных образцов. Накопление ионов нитрита, определяемых методом Шина, в растворах всех фотолизированных кристаллических нитратов всегда имеет строго линейную зависимость. Для примера на рис. 4 приведена зависимость концентрации NO_2^- от времени фотолиза поликристаллического нитрата бария.

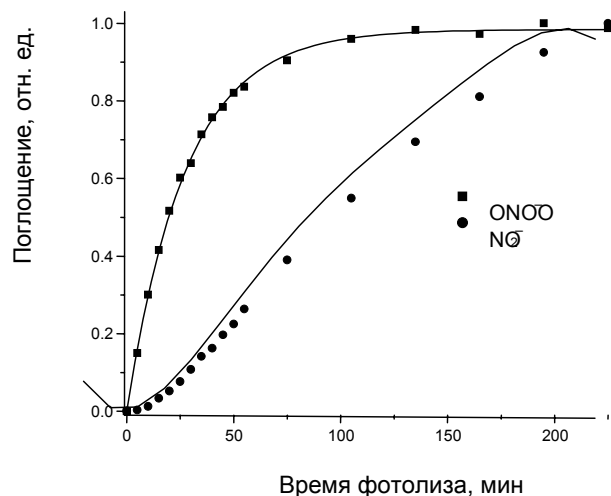


Рисунок 1 – Нормированная зависимость изменения интенсивности ИК поглощения пероксонитрита и нитрита от времени фотолиза нитрата цезия при 300 К

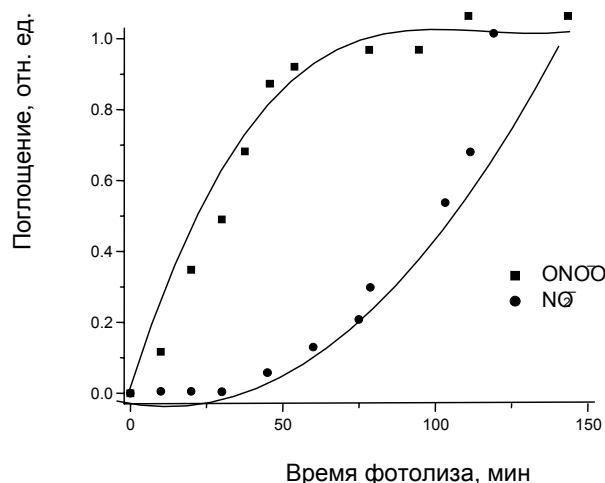


Рисунок 2 – Нормированная зависимость изменения интенсивности ИК поглощения пероксонитрита и нитрита от времени фотолиза нитрата бария при 300 К

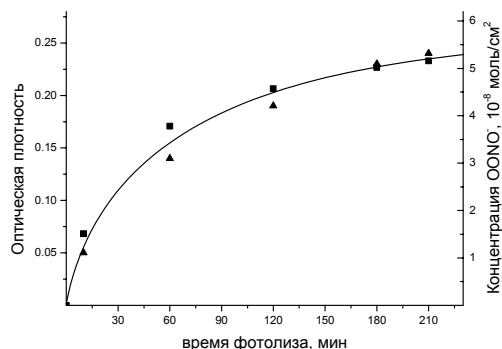


Рисунок 3 – Накопление ионов пероксонитрита при фотолизе нитрата стронция: пектрофотометрия монокристаллов (■) и анализ растворов фотолизированных образцов йодометрическим методом (▲)

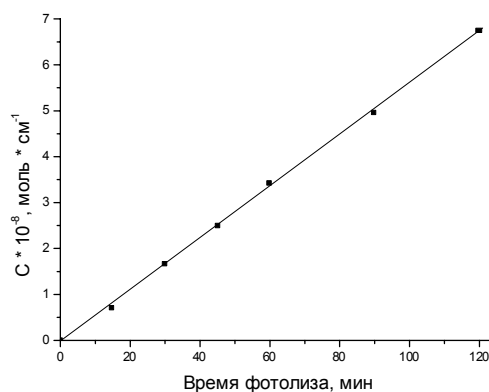


Рисунок 4 – Накопление нитрит-ионов при фотолизе нитрата бария. Анализ растворов облученных образцов методом Шина

С учетом того, что накопление нитрита в твердой фазе показывает сложную нелинейную зависимость несколько неожиданной в этой ситуации является точная линейная зависимость концентрации ионов нитрита от времени фотолиза при анализе растворов фотолизированных образцов методом Шина.

Наличие NO_2^- в растворах фотолизированных кристаллических нитратов (при малых временах фотолиза) обусловлено превращениями пероксонитрита, ONOO^- , при его взаимодействии с водой.

Поскольку на начальной стадии фотолиза нитрит образуется только в результате реакций пероксонитрита при растворении, то их начальные квантовые выходы связаны соотношением $\phi(\text{NO}_2^-) = \alpha \phi(\text{ONOO}^-)$, где α – доля ионов пероксонитрита, образующих ионы нитрита при растворении.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСОНИТРИТА И НИТРИТА ПРИ ФОТОЛИЗЕ

Содержание ионов нитрита регистрируемое методом Шина в растворах фотолизированных образцов, $[\text{NO}_2^-]_{\text{р-р}}$, определяется как сумма нитрит-ионов, образующихся непосредственно в кристалле в результате фотохимических процессов, $[\text{NO}_2^-]_{\text{т.ф.}}$, и при растворении в результате вторичных реакций пероксонитрита в воде, $\alpha[\text{ONOO}^-]$, $[\text{NO}_2^-]_{\text{р-р}} = [\text{NO}_2^-]_{\text{т.ф.}} + \alpha[\text{ONOO}^-]$.

Далее все уравнения записаны для элементарного слоя, изменением поглощенной энергии в котором можно пренебречь. При выводе уравнений пользовались приближением стационарности по промежуточным продуктам, в качестве которых выступали ионы нитрата в электронно-возбужденных состояниях. Для упрощения во все константы реакций включена стационарная концентрация возбужденных ионов нитрата и они записаны как константы реакций первого порядка.

Накопление ONOO^- в элементарном слое при фотолизе нитрата бария в соответствии с предполагаемой схемой фотохимических превращений (рис. 5) описывается уравнением:

$$[\text{ONOO}^-] = [\text{ONOO}^-]_{\infty}[1 - \exp(-kt)],$$

где $[\text{ONOO}^-]_{\infty}$ – стационарная концентрация пероксонитрита, k – суммарная константа реакций расходования (отжига) пероксонитрита. Скорость накопления ионов нитрита выражается следующим образом:

$$d[\text{NO}_2^-]_{\text{т.ф.}}/dt = k_d[\text{ONOO}^-] = k_d [\text{ONOO}^-]_{\infty}[1 - \exp(-kt)],$$

где $k = k_i + k_d$ – константа отжига пероксонитрита, представляющая сумму констант его изомеризации, k_i , и диссоциации, k_d . После интегрирования, с учетом начальных условий, получим зависимость концентрации нитрита в твердой фазе, $[\text{NO}_2^-]_{\text{т.ф.}}$, от времени фотолиза:

$$[\text{NO}_2^-]_{\text{т.ф.}} = k_d[\text{ONOO}^-]_{\infty} t - (k_d/k)[\text{ONOO}^-]_{\infty}[1 - \exp(-kt)].$$

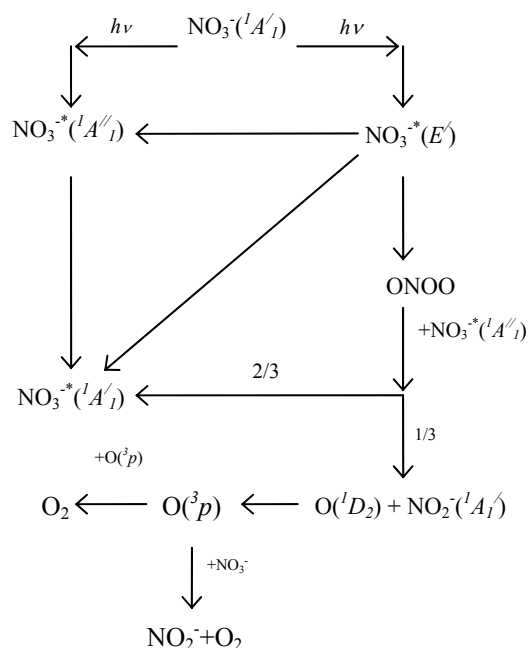
Так как анализ водных растворов фотолизированных образцов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ на содержание нитрита включает некоторый вклад, обусловленный превращением ионов пероксонитрита при растворении, то можно записать:

$$[\text{NO}_2^-]_{\text{р-р}} = k_d[\text{ONOO}^-]_{\infty} t - (k_d/k)[\text{ONOO}^-]_{\infty}[1 - \exp(-kt)] + \alpha[\text{ONOO}^-]_{\infty}[1 - \exp(-kt)].$$

После преобразования получим окончательное выражение:

$$[\text{NO}_2^-]_{\text{р-р}} = k_d [\text{ONOO}^-]_{\infty} t - [\text{ONOO}^-]_{\infty}[1 - \exp(-kt)] [(k_d/k) - \alpha].$$

Из этого уравнения следует, что линейная зависимость концентрации нитрита от времени фотолиза может наблюдаться только при точном совпадении отношения константы диссоциации пероксонитрита к суммарной константе его отжига и коэффициента α . При этом, скорость образования нитрита будет равна скорости диссоциации ионов пероксонитрита на стационарном участке.



Единственным разумным, по нашему мнению, объяснением совпадения параметров k_d/k и α может быть наличие среди продуктов фотолиза двух видов пероксонитрита, один из которых и при отжиге и при растворении превращается в только нитрат, а второй только в нитрит.

Из результатов, опубликованных квантово-химических расчетов ONOO^- следует наличие частичного π -связывания в центральной химической связи [4], а длина этой связи между атомом азота и атомом кислорода перекисной группы, ON-OO , составляет 1,26-1,37Å и имеет промежуточное значение между длиной одинарной (1,43Å) и двойной (1,18Å) связи. Порядок связи, по оценкам авторов, равен 1,55. Это означает возможность существования цис- и транс-изомеров пероксонитрита.

Мы предполагаем, что при фотолизе электронно-возбужденный ион нитрата пре-

терпевает изомеризацию с образованием цис и транс изомеров пероксонитрита. Транс-изомер пероксонитрита при фотолизе в твердой фазе и при растворении превращается в нитрат, а цис-изомер дает нитрит.

Таким образом, коэффициент α показывает долю цис-изомера в общем количестве пероксонитрита, образуемого при фотолизе кристаллических нитратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые, при измерении кинетики накопления продуктов фотолиза кристаллических нитратов, непосредственно в твердой фазе получены экспериментальные результаты, позволяющие утверждать, что ионы нитрита являются вторичными продуктами фотолиза. Предположение об образовании цис и транс изомеров пероксонитрита позволяет логично объяснить особенности кинетики накопления ионов нитрита как при измерении в твердой фазе, так и в растворах фотолизированных нитратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Plumb R.C., Edwards J.O. Problem of Concurrent Measurements of Peroxonitrite and Nitrite Contents // *Analist.* – 1992. – V. 117. – № 10. – P. 1639-1642.
2. Нелюбина Н.В., Власкин В.А., Кригер Л.Д., Миклин М.Б. Проблемы корректного определения нитрита и пероксонитрита при совместном присутствии // *Сборник трудов молодых ученых КемГУ, посв. 60-летию Кемеровской области.* – Кемерово: Полиграф. – 2002. – Т. 2. – С.185.
3. Гладкова О.С., Каменщикова А.В., Миклин М.Б., Нелюбина Н.В., Смирнова А.А., Шрайбман Г.Н. Проблемы количественного определения пероксонитрита в продуктах фотолиза нитратов // *Матер. II Всеросс. науч. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2002.* – т.2. – С. 57-60.
4. Tsai H.-H., Hamilton T.P., Tsai J.-H.M., M. van der Woerd, Harrison J.G., Jablonsky M.J., Beckman J.S. An Ab Initio Study of Peroxynitrite and Peroxynitrous Acid: Important Biological Oxidants // *J.Phys.Chem.* – 1996. – V.100. – N37. – P.15087-15094.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ЦИНКА

И.Е. Стась, И.Н. Паутова

Методами прямой вольтамперометрии и потенциометрического титрования установлено снижение устойчивости комплексных ионов цинка при воздействии на раствор высокочастотного электромагнитного поля. Показано, что степень изменения устойчивости ионов зависит от природы комплексной частицы и частоты налагаемого поля.

ВВЕДЕНИЕ

Электродные реакции комплексов металлов широко используются в промышленности и технике, они определяют скорость растворения и коррозию металлов и составляют основу ряда оптических и электрохимических методов анализа и исследования [1,2]. Эта группа электродных реакций представляет также интерес для проблем электрохимической кинетики, т.к. переносу электронов через границу раздела электрод-раствор всегда предшествует та или иная реорганизация координационной сферы исходных комплексов [3, 4].

Воздействие на растворы, содержащие комплексные ионы, физических полей с варьируемыми параметрами способно влиять на

химические равновесия в растворе, приводя к изменению соотношения концентраций простых и комплексных ионов. Это приводит к изменению физико-химических свойств растворов, а также кинетических закономерностей электродных процессов. Так, в [5] отмечается уменьшение числа гидроксильных групп в комплексах типа $[AlO(OH)_y]^{2x-y}$, распад пиррофосфатных комплексов кобальта с образованием гидроксокомплексов $[Co(OH)]^+$, восстанавливающихся на электроде [6], в результате воздействия переменного электрического поля. Следствием смещения равновесия в сторону диссоциации комплексных частиц при воздействии магнитного поля является увеличение подвижности ионов Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , установленное в [7].