

# ВТОРИЧНЫЕ ТЕМНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В НИТРАТАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ОБЛУЧЕННЫХ СВЕТОМ 253.7 НМ

Дягилева Е.П., Миклин М.Б., Ананьев В.А.

*Изменение концентрации продуктов фотолиза нитратов щелочноземельных металлов, облученных светом 253.7 нм, во вторичных темновых процессах зависит от дозы облучения и природы матрицы. Показано, что темновые превращения иона пероксонитрита ведут к обратной изомеризации в нитрат ион. Нитрит ион является вторичным продуктом, образующимся из предшественника, которым, предположительно, является комплекс состава  $[\text{NO}_2^- \dots \text{O}]$  или  $[\text{NO}_2^- \dots \text{O}_2 \dots \text{NO}_2^-]$ .*

*Ключевые слова: фотолиз, щелочноземельные нитраты, пероксонитрит ион, нитрит ион*

## ВВЕДЕНИЕ

Основными продуктами фотолиза светом 253.7 нм кристаллических нитратов щелочных и щелочноземельных металлов являются пероксонитрит и нитрит ионы [1, 2]. Полученные в последнее время экспериментальные данные позволяют утверждать, что пероксонитрит и нитрит ионы в процессе фотолиза образуются независимо друг от друга [2, 3]. Во всех кристаллических нитратах кинетики накопления пероксонитрит ионов, полученные по данным УФ, ИК спектроскопии и химического анализа фотолизированных образцов нитратов, качественно совпадают и имеют вид кривой с насыщением. Согласно полученным данным пероксонитрит ион является первичным продуктом, который образуется в процессе фотолиза из электронно-возбужденных состояний нитрат иона в результате изомеризации [1-3]. Кинетика накопления нитрит ионов при анализе непосредственно в твердой фазе при фотолизе нитрата бария имеет индукционный период [4], в то время как при анализе водных растворов, полученных после растворения облученных образцов, на начальном участке кривой нитрит ион образуется с постоянным выходом, который затем уменьшается с ростом поглощенной дозы [2]. Совокупность данных, имеющихся на сегодняшний день, не позволяет однозначно утверждать, что нитрит ион также является первичным продуктом, образующимся в процессе фотолиза нитратов.

Целью данной работы является уточнение механизма образования нитрит ионов посредством изучения вторичных темновых процессов протекающих в фотолизированных нитратах щелочноземельных металлов при 300 К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали монокристаллы и порошки нитратов стронция, бария, кальция и магния. Монокристаллы нитратов выращивали методом медленного испарения.

Источником УФ света служила ртутная лампа низкого давления с увиолевым баллоном ДБ-30, 87% энергии излучения которой приходится на свет с  $\lambda = 253.7$  нм. Интенсивность света составляла  $1.6 \cdot 10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>·с.

Спектры оптического поглощения регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu-2450». Инфракрасные спектры диффузного отражения измеряли с использованием Фурье-спектрометра Tenzor 27 «Bruker». В качестве исследуемых образцов использовали смеси поликристаллических нитратов с KBr в соотношении 1:10. Образцами сравнения служили необлученные смеси нитратов с KBr. Данные полученные из ИК спектров диффузного отражения приведены в единицах уравнения Кубелки-Мунка (ед. КМ). Содержание нитрит-ионов определяли после растворения облученных образцов нитратов спектрофотометрическим методом, по реакции нитрит-ионов с резорцином; содержание пероксонитрит-ионов определяли спектрофотометрическим методом, основанном на взаимодействии пероксонитрита с иодидом калия с образованием комплексного иона  $\text{I}_3^-$  [5]. Все эксперименты выполнены при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении кинетики вторичных темновых процессов отжига пероксонитрит ионов и накопления нитрит ионов непосредственно в твердой фазе, регистрировали изменение интенсивности фотоиндуцированных полос поглощения в оптических и ИК спектрах облученных кристаллических нитратов щелочноземельных металлов. В соответствии с ра-

## ВТОРИЧНЫЕ ТЕМНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В НИТРАТАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ОБЛУЧЕННЫХ СВЕТОМ 253.7 НМ

ботой [2], эти полосы поглощения обусловлены ионами пероксонитрита и нитрита. Эти же процессы были изучены методами химического анализа растворов образцов нитратов предварительно фотолизированных и выдержанных при комнатной температуре.

Исследование зависимости оптического поглощения пероксонитрит иона от времени выдержки предварительно фотолизированных монокристаллов  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  показало, что скорость отжига зависит от времени облучения образцов. Кривые накопления пероксонитрит иона при фотолизе щелочноземельных нитратов светом 253.7 нм [2] состоят из двух участков: первый – интенсивное накопление, которое продолжается до 150-200 минут облучения; второй – при большем времени облучения, на котором наблюдается замедление накопления. В таблице 1 приведены константы скорости реакции отжига пероксонитрита для каждого из участков, рассчитанные исходя из уравнения реакции первого порядка.

Таблица 1 – Константы скорости реакции ( $k_{253.7}$ ,  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) отжига пероксонитрит иона и накопления нитрит иона

Матрица	Время фотолиза, мин	Спектры поглощения	Химическое определение	ИК спектры, ( $\nu \sim 1250 \text{ см}^{-1}$ )
		Пероксонитрит ион	Нитрит ион	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	120	$1.30 \pm 0.24$	$1.48 \pm 0.38$	$1.51 \pm 0.25$
	240	$2.07 \pm 0.25$	$1.87 \pm 0.30$	$1.48 \pm 0.14$
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	120	–	$0.30 \pm 0.10$	$1.00 \pm 0.15$
	240	$0.12 \pm 0.11$	$0.15 \pm 0.05$	$0.84 \pm 0.16$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30	$0.32 \pm 0.07$	$0.28 \pm 0.07$	–
	240	–	$2.08 \pm 0.35$	–
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	–	–	$3.61 \pm 0.43$
	240	$2.60 \pm 0.19$	$2.19 \pm 0.11$	$5.69 \pm 0.35$

На рис. 1 показана кинетика отжига фотоиндуцированного пероксонитрит иона в  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , построенная по данным оптических измерений в твердых образцах и результатов химического анализа растворов фотолизированных образцов. Концентрация пероксонитрит иона за время эксперимента уменьшается не полностью, а только частично. Для других нитратов исследованных в работе вторичные темновые процессы протекают аналогично. Некоторые кинетические зависимости не на всем протяжении могут быть описаны кинетикой реакции первого порядка. Это может быть связано как с ошибками определения при низких концентрациях продуктов фотолиза, так и с большей сложностью протекающих процессов, например

наличием ступенчатой кинетики гибели пероксонитрит иона, описанной для нитрата бария [6, 7].

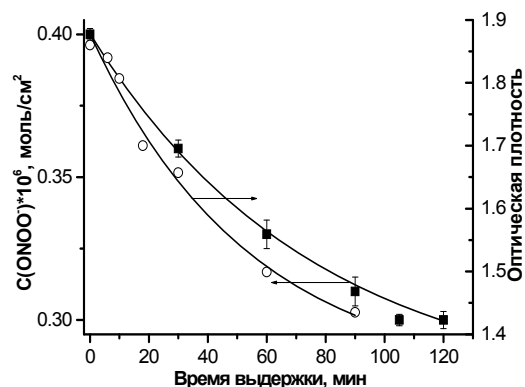


Рисунок 1 – Кинетика отжига пероксонитрит иона в предварительно облученном в течение 240 мин  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  светом 253.7 нм при 300 К: (■) - химическое определение, (○) - определение по оптическим спектрам монокристалла.

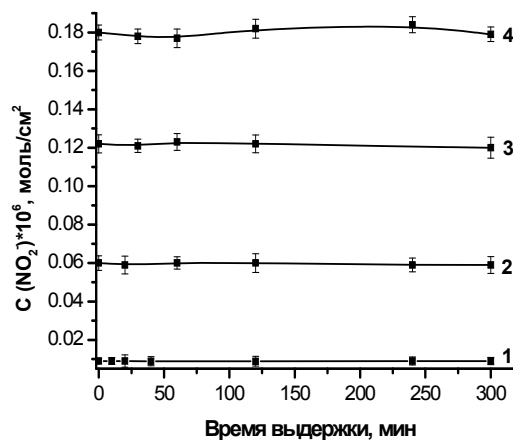


Рисунок 2 – Зависимость концентрации нитрит иона от времени выдержки облученных светом 253.7 нм поликристаллических образцов при 300 К: 1 -  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 2 -  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 3 -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 4 -  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Время исследования отжига пероксонитрита при работе с монокристаллами ограничивалось свойствами полученных кристаллов: облученные кристаллы  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  светом 253.7 нм сохраняют свои оптические качества при хранении при 300 К в течение 2 суток; облученные кристаллы  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – в течение 240 минут при исследованных дозах облучения.

На рис. 2 приведены изменения концентрации нитрит ионов от времени выдержки по результатам химического анализа после фотолиза образцов щелочноземельных нитратов. Видно, что при выдержке образцов при комнатной температуре концентрация нитрит ионов не изменяется в течение 300 минут.

На рис. 3 и 4 показаны кинетики отжига пероксонитрит иона и накопления нитрит иона, по данным измерений ИК спектров, при выдержке образцов  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  фотолизированных в течение 30 и 240 минут. После облучения образцов  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  малыми дозами, количество образовавшихся пероксонитрит ионов остается неизменным в течение суток, при этом количество нитрит ионов увеличивается (рис.3). После облучения образцов большими дозами наблюдается уменьшение содержания пероксонитрит ионов и увеличение содержания нитрит ионов в течение суток (рис.4). В таблице 1 представлены константы скорости реакций накопления нитрит иона, рассчитанные по уравнению реакций первого порядка. Кинетические процессы для образцов  $Sr(NO_3)_2$  и  $Ba(NO_3)_2$  аналогичны.

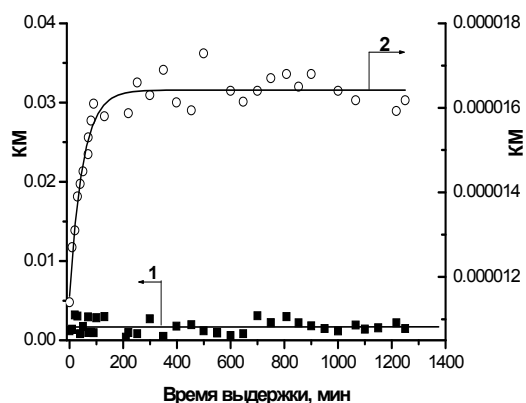


Рисунок 3 – Изменение интенсивности ИК поглощения: 1 – пероксонитрит ион ( $1487\text{ см}^{-1}$ ) и 2 – нитрит ион ( $1252\text{ см}^{-1}$ ) при выдержке при 300 К образца  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , облученного светом  $253.7\text{ нм}$  в течение 30 минут.

Проведенные исследования изменений наблюдаемых в УФ и ИК спектрах и по результатам химического анализа, предварительно облученных образцов нитратов позволяют выделить особенности вторичных темновых процессов, протекающих в нитратах щелочноземельных металлов:

– выдержка при 300 К кристаллов нитратов бария [4, 6, 7], стронция, магния и кальция, облученных малыми дозами, сопровождается ростом концентрации ионов нитрита в

кристаллах (в твердой фазе) при неизменном содержании ионов пероксонитрита (рис. 3);

– выдержка при 300 К кристаллов нитратов всех щелочноземельных металлов, облученных большими дозами, сопровождается ростом концентрации ионов нитрита при уменьшении содержания ионов пероксонитрита (рис. 4);

– концентрация ионов нитрита, определяемая в растворах, для всех доз облучения не зависит от времени выдержки до растворения облученных кристаллов нитратов магния, кальция, стронция и бария (рис. 2);

– рассчитанные константы скорости реакций отжига пероксонитрит иона и накопления нитрит иона не коррелируют между собой. Как правило, константы скорости накопления нитрит ионов превышают скорость отжига пероксонитрит ионов.

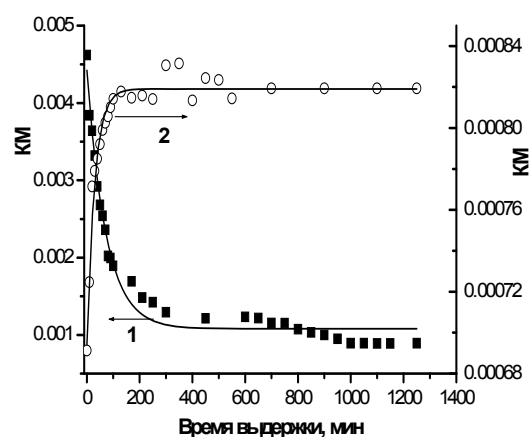
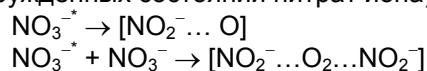


Рисунок 4 – Изменение интенсивности ИК поглощения: 1 – пероксонитрит ион ( $1487\text{ см}^{-1}$ ) и 2 – нитрит ион ( $1252\text{ см}^{-1}$ ) при выдержке при 300 К образца  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , облученного светом  $253.7\text{ нм}$  в течение 240 минут.

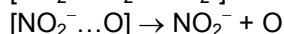
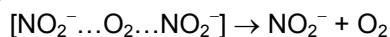
Исходя из совокупности полученных результатов, очевидно, что пероксонитрит ион и нитрит ион образуются независимо друг от друга, и пероксонитрит не является «предшественником» образования нитрит ионов.

Подобное поведение продуктов фотолиза, может быть связано с тем, что ион нитрита образуется из предшественника представляющего «клеточный» комплекс, предположительного состава  $[NO_2 \dots O_2 \dots NO_2^-]$  или  $[NO_2^- \dots O]$ , который в свою очередь, образуется при релаксации триплетных электронно-возбужденных состояний нитрат иона):



## ВТОРИЧНЫЕ ТЕМНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В НИТРАТАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ОБЛУЧЕННЫХ СВЕТОМ 253.7 НМ

Во всех нитратах щелочноземельных металлов комплекс нестабилен при 300 К и его распад сопровождается появлением линий нитрит иона в ИК спектрах. Скорость и степень распада комплекса зависит от матрицы. Например, в нитрате бария большая часть нитрита (~ 90-95 %) проявляется в течение суток, а нитратах кальция, магния и стронция это происходит в течение двух-пяти часов.



Нам не удалось зарегистрировать спектры поглощения этих комплексов ни в ультрафиолетовой, ни в видимой, ни в инфракрасной области спектра для всех изученных нитратов щелочноземельных металлов, возможно из-за очень низких молярных коэффициентов поглощения комплекса. Поскольку распад комплекса приводит к образованию нитрит иона и кислорода, то при растворении облученных кристаллов в растворе анализируется суммарное количество нитрит ионов, независимо от доли распавшегося комплекса в твердой фазе к моменту химического анализа, что следует из данных рис. 3.

Наши предположения о механизме образования нитрит ионов также подтверждаются экспериментальными данными, приведенные в работе [4], согласно которым кинетика накопления нитрит иона при анализе непосредственно в твердой фазе (ИК спектроскопия) имеет индукционный период, что также доказывает, что нитрит ион является продуктом вторичных превращений.

При исследовании вторичных темновых процессов кроме полос обусловленных ионами пероксонитрита и нитрита никаких других продуктов возникающих в пост-процессах не обнаружено.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показано, что прирост содержания нитрита в

темновых процессах после фотолиза наблюдается только при определении в твердой фазе в ИК спектрах, тогда как при определении  $\text{NO}_2^-$  после растворения облученных образцов нитратов в воде его содержание не зависит от времени хранения до момента растворения во всем диапазоне рабочих доз. Показано, что вторичные темновые превращения пероксонитрита ведут к обратной изомеризации, а не к диссоциации с образованием ионов нитрита. Нитрит ион является вторичным продуктом, образующимся из предшественника, которым является не пероксонитрит, а, предположительно, «клеточный» комплекс состава  $[\text{NO}_2^- \dots \text{O}]$  или  $[\text{NO}_2^- \dots \text{O}_2 \dots \text{NO}_2^-]$ .

Работа выполнена при поддержке из средств госзадания КемГУ в части научной деятельности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ананьев В. А., Власкин В. А., Кригер Л. Д., Миклин М. Б. Фотолиз нитратов щелочных металлов // Хим. высок. энерг. 1997. Т. 31. № 2. С. 114-117.
2. Кригер Л.Д., Миклин М.Б., Дягилева Е.П., Ананьев В.А. Фотолиз нитратов щелочно-земельных металлов // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 2. С. 326-330.
3. Anan'ev V.A. Defects formation under photolysis of crystalline alkali nitrates // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2010. Vol. 15. P. 012078.
4. Миклин М. Б., Ананьев В. А., Лырщиков С. Ю. и др. Образование пероксонитрита и нитрита при фотолизе кристаллических нитратов // Ползуновский вестник. 2006. №2 – 1. С. 53-56.
5. Шрайбман Г. Н., Дягилева Е. П., Скибина А. В. Спектрофотометрические методики определения пероксонитрита и нитрита // Вестник КемГУ. 2011. № 1 (45). С. 200 – 206.
6. Кригер Л. Д., Нелюбина Н. В. Фотолиз нитрата бария // Матер. науч.-практ. конф. «Химия и хим. техн. на рубеже тысячел.». Томск. 2000. Т.1. С. 90-92.
7. Миклин М. Б., Кригер Л. Д., Нелюбина Н. В. Радиолит и фотолиз нитрата бария // 12-я Междун. конф. «Радиац. Физ. Хим. Неорг. Материалы. РФХ-12». Томск. 2003. С. 360-362.