

УДК 544

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ
ТВЕРДОФАЗНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ МАТРИЦ****С. Ю. Лыршичков, Л. Д. Кригер, М. Б. Миклин, В. А. Ананьев****PHOTOCHEMICAL CONVERSION OF PRODUCTS OF
NITRATE-CONTAINING MATRICES DECOMPOSITION****S. Yu. Lyrshchikov, L. D. Kriger, M. B. Miklin, V. A. Ananiev**

В настоящей работе изучены методами ИК-спектроскопии и химического анализа фотохимические превращения продуктов твердофазного разложения в нитратах щелочных металлов и нитрат содержащих матрицах. Показано, что в процессе фотоотжига из пероксонитрита нитрит-ион не образуется, следовательно, и при фотолизе такой механизм не реализуется.

The photochemical conversion of products of nitrate ion decomposition in solid alkali nitrates and nitrate-containing matrices has been studied by IR spectroscopy and chemical analysis. The mechanism for nitrite formation under photolysis of crystalline alkali nitrates has been discussed. In the process of peroxynitrite photoannealing of nitrite ions are not formed, hence in the process of photolysis this mechanism is not realized either.

Ключевые слова: спектроскопия, фотолиз, фотоотжиг, пероксонитрит, нитрит, щелочные нитраты.

Keywords: spectroscopy, photolysis, photoannealing, peroxynitrite, nitrite, alkali nitrates.

Авторами работ [1, 2] утверждается, что ион нитрита является продуктом вторичных фотопревращений пероксонитрита. В то же время в [3, 4] предполагается независимый от пероксонитрита механизм образования нитрита. В настоящей работе исследовано, непосредственно в твердой фазе, изменение в результате фотоотжига концентрации нитрат иона и продуктов его разложения, образовавшихся при воздействии УФ-излучения в кристаллических нитратах и в нитратсодержащих твердых растворах.

В работе использовали нитраты щелочных металлов и твердые растворы иона нитрата в перхлорате, хлорате и бромиде калия, сульфатах натрия и калия. Кристаллы с добавками иона нитрата выращивали медленным охлаждением водных растворов, насыщенных по основной соли. Содержание NO_2^- в образцах определяли спектрофотометрическим методом [5] после растворения образца в воде. Определение ONOO^- осуществляли потенциометрическим титрованием раствором перманганата [6] после растворения образца в 1М растворе КОН. ИК-спектры измеряли с разрешением 2 см^{-1} на спектрометре с фурье-преобразованием Tenzor 27 (Bruker) с приставкой диффузного отражения. Предварительный фотолиз образцов осуществляли светом с длиной волны 222 (эксимерная лампа модели KrCl₂ BD_P (ИСЭ СО РАН)) и 253,7 нм (ртутная лампа низкого давления ДБ-30 с увиолевым баллоном). Фотоотжиг проводили, используя фильтрованное излучение ртутных ламп среднего давления ДРШ-250 или ДРТ-1000 (фильтр УФС-2). Фотолиз, фотоотжиг и измерение спектров проводили при 300 К.

Во всех образцах в процессе хранения при комнатной температуре после фотолиза наблюдается рост интенсивности ИК полос поглощения NO_2^- . Интенсивность полос поглощения, обусловленных ONOO^- , остается постоянной.

В результате фотоотжига предварительно фотолизированных порошков вышеуказанных образцов интенсивность полос поглощения, обусловленных ONOO^- и NO_2^- , изменяется (рис. 1). Характер этих изменений во всех образцах одинаков. Фотоотбеливание полос поглощения ONOO^- во всех случаях происходит с выходом на стационарное значение концентрации, при этом незначительное увеличение интенсивности полос поглощения NO_2^- (для некоторых матриц) является следствием вторичного термического процесса, не связанного с фотоотжигом ONOO^- . Кинетика фотоотбеливания полос поглощения ONOO^- в данных матрицах описывается реакцией первого порядка.

Проведенные исследования показывают, что уменьшение концентрации ONOO^- не сопровождается изменением концентрации NO_2^- в процессе фотоотжига. Для образцов, в которых ион нитрата изолирован в матрицах (рис. 2), показано, что при фотоотжиге пероксонитрита образуется примерно столько же нитрат-ионов, сколько было израсходовано их при фотолизе. Эти данные позволяют сделать вывод, что в процессе фотоотжига из пероксонитрита нитрит-ион не образуется, следовательно, и при фотолизе такой канал образования нитрат-ионов отсутствует и, возможно, механизм, предложенный авторами работ [1, 2], не реализуется.

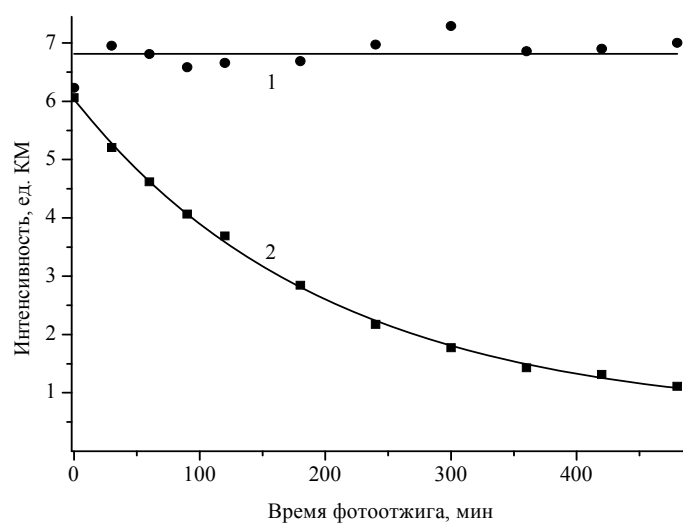


Рис. 1. Кинетика фотоотбеливания полос, соответствующих OONO^- (940 см^{-1} (2)) и NO_2^- (1250 см^{-1} (1)) в фотолизированном KNO_3 , с коррекцией на термические пост-процессы. Время предварительного фотолиза 70 мин.

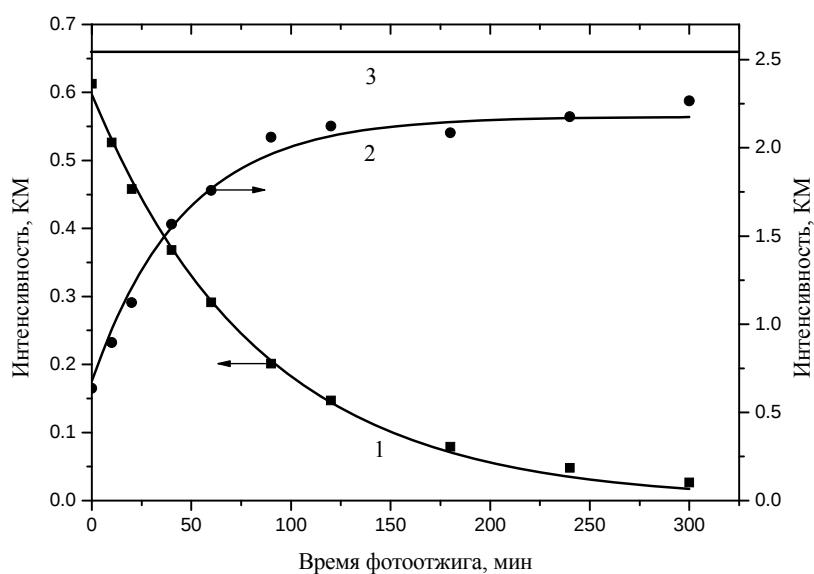


Рис. 2. Кинетика фотоотбеливания полос, соответствующих. 1 - ONOO^- (1462 см^{-1}) и 2 - NO_3^- (1368 см^{-1}) в фотолизированном $\text{KClO}_4:\text{NO}_3^-$, 3 - NO_3^- до фотолиза (1368 см^{-1}). Время предварительного фотолиза 60 мин.

Изучение поведения в процессе фотоотжига продуктов разложения в предварительно фотолитованных светом 253.7 нм образцах нитрата калия (рис. 3) показало, что в начале процесса убыль пероксонитрита сопровождается пропорциональной убылью нитрита. Коэффициент пропорционально-

сти $C(\text{NO}_2^-) / C(\text{ONOO}^-)$ возрастает при увеличении времени предварительного фотолита и составляет 0.4 (2 часа) и 1.0 (4 часа). На последующей стадии убыль ONOO^- проходит на фоне неизменной концентрации NO_2^- .

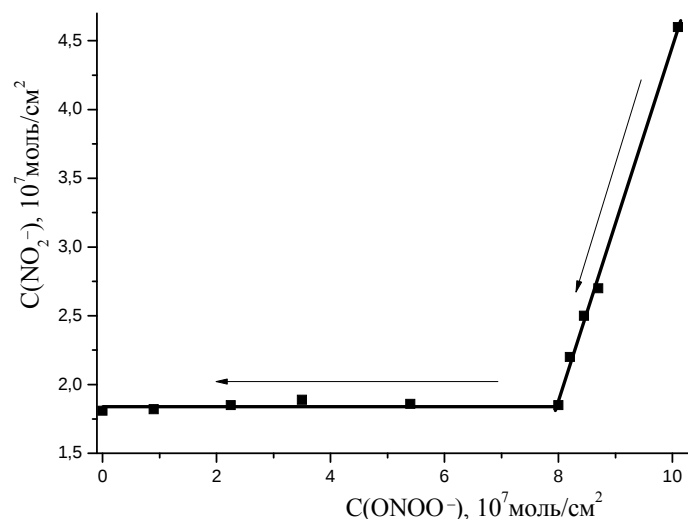


Рис. 3. Изменение концентраций ONOO^- и NO_2^- в процессе фотоотжига (ДРТ-1000, фильтр $\lambda \geq 310$ нм) KNO_3 , фотолитованного светом 253.7 нм (4 час)

Несоответствие результатов, получаемых методом ИК-спектроскопии, и данных химического анализа растворов обработанных образцов указывает на возможное наличие как минимум еще одной частицы, кроме ONOO^- и NO_2^- . Наиболее вероятно такой частицей является «клеточный» комплекс вида $[\text{NO}_2 \dots \text{O}]^-$. Такой комплекс при растворении распадается на NO_2^- и O и дает вклад в анализ нитрита. При действии света комплекс захватывает образующиеся возбужденные состояния нитрата симметрии ${}^1\text{A}_1''$, и его компоненты рекомбинируют с образованием NO_3^- . Поскольку комплекс невидим в ИК-спектрах фотолитованного кристалла, процессы с его участием не наблюдаются. Максимум спектра оптического поглощения комплекса находится в области 290 нм [7, 8]. При фотоотжиге интенсивность этого поглощения уменьшается [7, 8]. Высокая эффективность фотоотжига комплекса позволяет предположить, что его электронно-возбужденное состояние перекрывается с состояниями нитрата симметрии ${}^1\text{A}_1''$, что, учитывая наличие такого компонента как нитрит поглощающего свет при 3.5 эВ, представляется очевидным.

Представленные в работе экспериментальные данные позволяют утверждать, что при захвате ионом пероксонитрита электронно-возбужденных состояний иона нитрата симметрии ${}^1\text{A}_1''$ нитрит не образуется. Из этого следует, что при фотолите такой механизм не реализуется. Все сказанное позволяет говорить о независимости механизмов образования

нитрита и пероксонитрита при фотолите иона нитрата в любой из кристаллических матриц.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Государственное задание КемГУ на 2012 г. НИР № 3.3768.2011 «Исследование влияния кристаллического окружения на механизм фотолита и радиолита иона нитрата»).

Литература

1. Юрмазова, Т. А. Фотохимическое превращение нитрат-иона в кристаллах KNO_3 , KClO_3 и KClO_4 / Т. А. Юрмазова, Л. Н. Коваль, Л. В. Сериков // Хим. высоких энерг. — 1984. — Т. 17. — № 2.
2. Plumb, R. C. Color Centers in UV-Irradiated Nitrates / R. C. Plumb, J. O. Edwards // J. Phys. Chem. — 1992. — V. 96. — № 8.
3. Миклин, М. Б. Образование пероксонитрита и нитрита при фотолите кристаллических нитратов / М. Б. Миклин, В. А. Ананьев, С. Ю. Лырщиков, Н. В. Нелюбина, А. В. Скибина // Ползуновский вестник. — 2006. — № 2 — 1.
4. Невоструев, В. А. Фотолит и радиолит кристаллических нитратов щелочных металлов / В. А. Невоструев, М. Б. Миклин // Хим. высок. энерг. — 1987. — Т. 21. — № 2.
5. Уильямс, У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс. — М.: Химия, 1982. — 148 с.
6. Papée, H. M. Formation and Decomposition of Alkaline "Pernitrite" / H. M. Papée, G. L. Petriconi // Nature. — 1964. — V. 204. — № 1.

7. Ананьев, В. А. Оптические спектры продуктов фотолиза нитрата калия / В. А. Ананьев, М. Б. Миклин, Н. В. Нелюбина, В. А. Невоструев // Хим. высок. энерг. – 2003. – Т. 37. – № 6.

8. Anan'ev, V. Optical Spectra of UV Irradiated Alkali Nitrate Crystals / V. Anan'ev, M. Miklin,

N. Nelyubina, M. Poroshina // Journal of Photochemistry & Photobiology. – A.: Chemistry, 2004. – V. 162. – № 1.