

УДК 541.135:541.48:535.375.5:532.7

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВИДИМОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ**

© 2007 М.М. Гафуров, М.Б. Атаев, А.Р. Алиев\*, С.В. Ларин

*Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала**Статья поступила 12 апреля 2006 г.*

Исследовано влияние высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на электронные спектры водных растворов  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Обнаружено, что активация солевой системы ВИЭР может приводить к изменению конфигурации электронной оболочки молекулярных ионов. Установлено, что процессы пост-активационной структурной релаксации раствора  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  носят достаточно длительный характер. Показано, что характер влияния ВИЭР на электронные спектры растворов существенным образом зависит от состава раствора и интенсивности межчастичных взаимодействий в нем.

**Ключевые слова:** водные растворы, электронные спектры, электрический разряд.

Важное место в исследовании ассоциатообразования [1, 2] ионных растворов занимают спектроскопические методы [3 — 6]. Особо следует отметить исследования спектров методами инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР) ионных систем в условиях воздействия высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) [7 — 10], в которых убедительно показан сложный характер типов межионной координации и ее чувствительность к внешним воздействиям. Однако, на наш взгляд, изменения микроструктуры ионной жидкости в сильных электрических полях должны проявляться не только в колебательных, но и в электронных спектрах ионов [7, 10].

В настоящей работе мы представляем первые результаты экспериментальных исследований влияния ВИЭР на электронные спектры водных растворов некоторых солей меди, никеля и кобальта. Эти элементы с незаполненными  $d$ -орбиталями характеризуются многократно вырожденными  $d$ -электронными уровнями, переходы между которыми дают четкие полосы поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области спектра [3 — 5]. Согласно теории поля лигандов, расщепление  $d$ -электронных уровней центрального иона связано со снятием вырождения под воздействием окружающих его лигандов. Иными словами, изменение локального окружения иона переходного металла в растворе должно в той или иной мере отражаться на спектрах электронных переходов. Так, например, у иона  $\text{Cu}^{2+}$  пятикратно вырожденный  $3d$ -уровень энергии под влиянием поля лигандов в зависимости от образуемой ими конфигурации может расщепляться по-разному. При тетраэдрическом, кубическом и октаэдрическом окружении расщепление приводит к появлению двух, а при тетрагональном окружении — четырех подуровней, т.е. в первом случае (высокосимметричное окружение) в спектре поглощения должна наблюдаться одна полоса, а во втором — три полосы [11]. Таким образом, по числу полос в электронном спектре поглощения ионов переходных металлов можно судить о структуре сольватированного иона.

В рамках высказанных выше суждений попытаемся прокомментировать некоторые результаты наших спектроскопических экспериментов. Измерения спектров поглощения водных растворов  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  проводили на спектрофотометре СФ-201 в диа-

---

\* E-mail: analit@dinet.ru

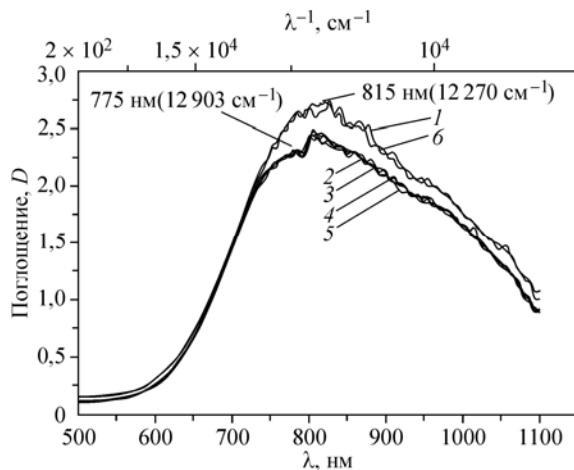
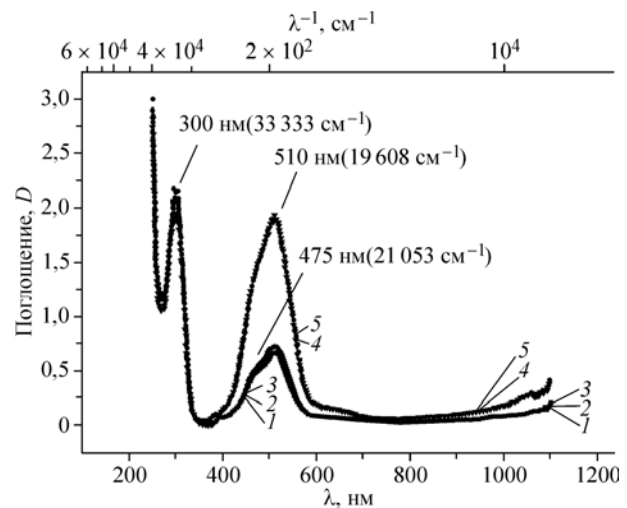


Рис. 1. Спектры водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией  $C = 100$  г/л до и после активации: 1 — без разряда; 2 — спустя 3 мин после разряда; 3 — 33 мин после разряда; 4 — 1 ч 03 мин после разряда; 5 — 1 ч 43 мин после разряда; 6 — 1 сутки после разряда

пазоне  $\lambda = 190\text{—}1100$  нм с шагом 1 нм при комнатной температуре. Активацию раствора ВИЭР (до 12,1 кВ) проводили в специально сконструированном стакане из нержавеющей стали. Раствор после активации переливали в стандартную измерительную оптическую кварцевую ячейку (объем ячейки 400 мкл, общая толщина ячейки 3 мм, толщина раствора  $\sim 1$  мм). Необходимость такой процедуры обусловлена тем, что оптические ячейки не выдерживают гидравлического удара, возникающего в растворе при прохождении мощного ( $\sim 10^6$  Вт) ВИЭР. В рамках нашей методики интервал времени от завершения воздействия ВИЭР до окончания регистрации спектра составлял 3—5 мин. Поэтому в спектре поглощения мы могли фиксировать лишь постактивационные изменения в водно-солевом растворе. Концентрацию соли в растворе подбирали такой, чтобы обеспечить четкую регистрацию спектра поглощения в области электронных переходов иона металла и высокую электропроводимость раствора, которая обеспечивала возникновение электрического разряда. При небольших концентрациях (низкая проводимость) невозможно обеспечить возникновение мощного импульсного электрического разряда, способного вызвать изменения микроструктуры раствора.

Спектры поглощения водных растворов солей меди и кобальта, зарегистрированные до и после активации ВИЭР, представлены на рис. 1 и 2. Остановимся более подробно на анализе изменений спектров в результате воздействия ВИЭР. Спектр поглощения неактивированного водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией  $C = 100$  г/л регистрируется в виде широкой полосы ( $\nu = 5060$   $\text{cm}^{-1}$ ) сложной формы (см. рис. 1, спектр 1) с двумя максимумами при  $10300$   $\text{cm}^{-1}$  и  $12270$   $\text{cm}^{-1}$ . Результаты проведенных ранее спектроскопических исследований комплексообразования в растворах хлороформа, диоксана, диметилформамида и диметилсульфоксида показали наличие одной широкой полосы средней интенсивности с максимумом в интервале волновых чисел  $12500\text{—}16700$   $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к электронным переходам  $d\text{—}d$  иона  $\text{Cu}^{2+}$ . В отличие от растворов органических растворителей, спектр, отвечающий электронным переходам  $d\text{—}d$  иона  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе имеет более сложную структуру. Согласно теории поля лигандов [11], расщепление  $d$ -электронного уровня центрального иона в комплексообразующих растворах связано со снятием вырождения под воздействием окружающих лигандов. Очевидно, что в органических растворителях ион меди имеет более высокосимметричное окружение, чем в водном растворе. Не вдаваясь в подробности описания типов межчастичных взаимодействий в растворе  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , которые могут приводить к различным (тетраэдрическому, кубическому, октаэдрическому, тетрагональному и другим) типам окружения сольватированного иона, перейдем к анализу изменений спектра  $d$ -электронных

Рис. 2. Спектры водного раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  до и после активации; 1-й раствор  $C = 354$  г/л; 2-й раствор  $C = 1100$  г/л: 1 — 1-й раствор до разряда; 2 — 1-й раствор после 1-го разряда; 3 — 1-й раствор после 10 разрядов; 4 — 2-й раствор до разряда; 5 — 2-й раствор после 5 разрядов



переходов иона  $\text{Cu}^{2+}$  после активации ВИЭР. Контур полосы поглощения раствора  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , зарегистрированный через 3—4 мин после активации исследуемого раствора пятью импульсами ВИЭР ( $U = 12,1$  кВ), представлен также на рис. 1 (спектр 2). Как видно, активация ВИЭР  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  приводит к заметным изменениям спектра  $d$ -электронных переходов иона меди. Прежде всего, заметно расщепление высокочастотной компоненты на две составляющие с максимумами при  $12903$  и  $12350$   $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, интенсивность поглощения в максимуме при  $12350$   $\text{cm}^{-1}$  снижена более чем на 10 % по сравнению с исходным спектром. Эксперимент показал, что эти изменения в спектре поглощения сохраняются достаточно длительное время (спектры 2—5). Спектр оставался неизменным в течение нескольких часов, и лишь через сутки восстановился в первоначальном (неактивированном) виде (спектр б). Иными словами, процессы постаktivационной структурной релаксации раствора  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  носят достаточно длительный характер. Такая ситуация, возможно, обусловлена тем, что механизм перестройки локального окружения иона  $\text{Cu}^{2+}$  требует определенных энергетических затрат, что в отсутствие внешней активации происходит за длительный промежуток времени.

Спектры водных растворов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2) и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2/\text{H}_2\text{O}$  очень схожи. Все они (кроме раствора  $\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) имеют очень узкий интенсивный пик в УФ области. Небольшие отличия наблюдаются в положении и в величине этого пика. У раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$  данный пик находится при  $33333$   $\text{cm}^{-1}$  и он более интенсивный, но с менее выраженным левым крылом. Возможно, это связано с достаточно заметным ненулевым поглощением молекулами воды УФ излучения в данной области. У раствора солей никеля наблюдается более четко выраженный, но менее интенсивный пик в области  $\nu \sim 22200$ — $22500$   $\text{cm}^{-1}$ . Отсутствие данного узкого интенсивного пика в УФ спектре  $\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , возможно, связано с тем, что он находится левее (т.е. в области меньших длин волн) по отношению к пику  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ , за пределами спектрального диапазона данного спектрометра (190—1100 нм), либо он просто теряется на фоне интенсивного поглощения молекулами воды УФ излучения в этой области. Кроме того, на всех спектрах как растворов солей кобальта, так и растворов солей никеля присутствует одна широкая полоса в видимой области, состоящая из двух пиков. У растворов солей кобальта она имеет вид основного пика с  $\nu = 19608$   $\text{cm}^{-1}$  с небольшим уступом в области  $\nu = 21053$   $\text{cm}^{-1}$ , тогда как у растворов солей никеля полоса сдвинута в сторону больших длин волн и расстояние между максимумами несколько больше ( $\nu = 13888$   $\text{cm}^{-1}$  и  $15174$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Но главное сходство спектров водных растворов  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2/\text{H}_2\text{O}$  состоит в том, что они к моменту регистрации после воздействия ВИЭР с точностью до ошибок эксперимента такие же, как исходные. То есть активации данных солей не произошло, или скорость постаktivационной релаксации высока. Если воздействие ВИЭР на растворы солей кобальта и никеля не привело к изменению их спектров, то это свидетельствует о гораздо более сильных, устойчивых связях металл—лиганд, для разрушения которых требуется более высокая энергия. Подтверждением этого являются узкие интенсивные пики, лежащие в УФ области на спектрах растворов солей никеля и кобальта.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 06-03-32637. Экспериментальные исследования проводились на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laidig K.E., Speers P., Streitwieser A. // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – **197**. – P. 125 – 139.
2. Leaist D.G., Goldik J. // *J. Sol. Chem.* – 2001. – **30**, N 2. – P. 103 – 105.
3. Kurzak K., Kuzniarska-Biernacka I. // *Ibid.* – 1998. – **27**, N 6. – P. 533 – 542.
4. Bussiere G., Beaulac R., Cardinal-David B., Reber C. // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – **219–221**. – P. 509 – 543.
5. Kuzniarska-Biernacka I., Kurzak K. // *J. Sol. Chem.* – 2002. – **31**, N 11. P. 917 – 930.
6. Walrafen G.E., Pugh E. // *Ibid.* – 2004. – **33**, N 1. P. 81 – 97.
7. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // *Расплавы*. – 1992. – № 1. – С. 30 – 34.
8. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р. // *Журн. приклад. спектроскоп.* – 1995. – **62**, № 1. – С. 151 – 155.
9. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Меджидов Т.С. // *Журн. структур. химии*. – 2001. – **42**, № 3. – С. 509 – 515.
10. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // Там же. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1047 – 1054.
11. Драго Р. *Физические методы в химии*. В 2-х т. – М.: Мир, 1981.