

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Я. ДАИН и А. А. КАЧАН

**О ПРИРОДЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 21 V 1948)

В настоящее время можно считать установленным, что ультрафиолетовым полосам поглощения гидратированных катионов Fe^{2+} и Cr^{2+} , а также ряда анионов соответствуют процессы их фотоокисления. Мы не имеем, однако, никаких данных о происхождении ультрафиолетовых полос поглощения катионов в окисленной форме. Отдельные наблюдения дают основание полагать, что этим полосам соответствуют процессы восстановления иона за счет переноса электрона от молекулы воды гидратной оболочки. Так, наблюдаемый Вейссом и Порретом (1) процесс образования кислорода при облучении растворов солей четырехвалентного церия ультрафиолетовым светом может быть связан только с такого рода переносом электрона. Истолковывая соответствующую этому процессу полосу поглощения ионов Ce^{4+} как «спектр электронного процесса», Е. Рабинович (2) предположил, что ультрафиолетовые полосы других катионов в окисленной форме имеют аналогичное происхождение. Однако пока отсутствуют прямые опытные подтверждения такого толкования спектров.

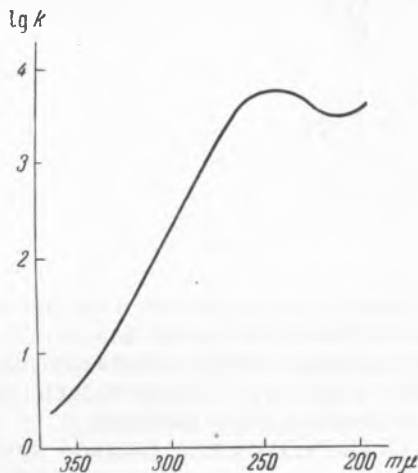


Рис. 1

Нормальный редокс-потенциал системы $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ равен 1,55 V, т. е. он значительно ниже потенциала кислородного электрода. Отсюда следует, что воздействие фотонов на растворы солей четырехвалентного церия только усиливает процесс (3) выделения кислорода, идущий и без того в темновых условиях. Исходя из этого, представляется весьма важным выяснить, можно ли вызвать непосредственный акт фотовосстановления гидратированных ионов, устойчивых в темновых условиях.

В качестве объекта исследования нами были выбраны ионы трехвалентного железа. При съемке спектров поглощения подкисленных хлорной кислотой растворов перхлората железа обнаруживается полоса поглощения ионов Fe^{3+} с максимумом у 240 мμ (рис. 1). К этой полосе и относились описанные ниже наблюдения.

Сопоставляя нормальные редокс-потенциалы систем $Fe^{3+} - Fe^{2+}$

и $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, можно заключить, что на ионах железа эффект фотовосстановления должен быть выражен весьма слабо. В этом случае фотохимический эффект должен сильно маскироваться обратными темновыми процессами, восстанавливающими исходное состояние. Поэтому для исследования была применена вакуумная методика, дававшая возможность обнаруживать и измерять небольшие количества газа по изменению давления над предварительно облученным и замороженным раствором.

Схема установки для исследования показана на рис. 2. В кварцевый реакционный сосуд *A* емкостью в 12 мл вводилось 3 мл раствора перхлората железа, подкисленного хлорной кислотой. Перед началом опытов раствор замораживался жидким воздухом и производилась глубокая откачка всей системы.

Последовательным и многократным проведением операций размораживания, замораживания и откачки достигалось полное обезгаживание раствора. Во время опыта реакционный сосуд погружался в кварцевый стакан *B* с дистиллированной водой, что обеспечивало достаточное

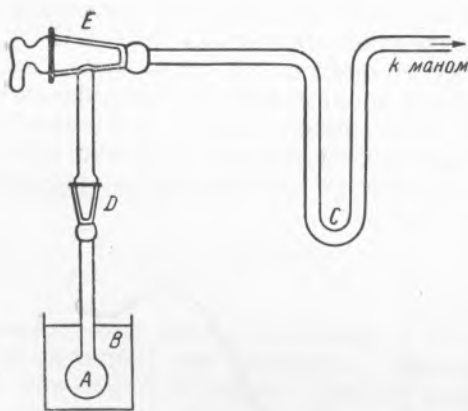


Рис. 2

постоянство температуры в течение времени облучения. В отдельных опытах вода в термостате заменялась 25% уксусной кислотой, которая служила светофильтром для поглощения наиболее жесткой части излучения ртутной лампы. Этим полностью исключалась возможность зарождения каких-либо фотохимических процессов за счет поглощения света водой. В качестве источника света была применена ртутная кварцевая лампа. Облучение начиналось после установления постоянного режима горения лампы. Интенсивность освещения контролировалась уранил-оксалатным актинометром. В тех случаях, когда режим горения лампы нарушался, показания актинометра использовались для внесения соответствующей поправки. На протяжении всего опыта ловушка *C* находилась в жидком воздухе. Этим полностью исключалась возможность попадания паров ртути в реакционное пространство.

После облучения раствор несколько раз замораживался и размораживался, а затем давление образовавшегося газа регистрировалось манометром Мак-Леода. После нескольких опытов с одной и той же порцией раствора делалась качественная проба на ионы двухвалентного железа феррицианидом калия.

Качественные опыты, проведенные в вышеописанных условиях, показали, что:

1) При облучении полным светом ртутной кварцевой лампы подкисленных хлорной кислотой растворов перхлората железа во всех случаях наблюдается восстановление ионов Fe^{3+} и одновременное образование газообразного продукта (кислорода).

2) Реакция восстановления идет только в области ультрафиолетового поглощения ионов трехвалентного железа.

3) Облучение дистиллированной воды, а также растворов хлорной кислоты в описанных условиях не приводит к образованию газообразных продуктов.

Описанный эффект наблюдается при облучении через светофильтр с уксусной кислотой. С другой стороны, при длительном облучении

раствора в обычных условиях (вне вакуумной установки) через этот светофильтр удается отчетливо констатировать образование двухвалентного железа. Все это говорит о том, что роль фоточувствительной компоненты в наших опытах играют гидратированные ионы Fe^{3+} .

Фотоны так воздействуют на электронную систему гидратированного иона, что приводят к его восстановлению. Последнее может явиться только результатом переноса электрона от молекулы воды гидратной оболочки к центральному иону аквокомплекса.

Такое истолкование результатов подтверждается приводимыми ниже количественными данными.

Как это следует из данных рис. 3, кривые скорости выделения газа при температурах 0 и 25°C обнаруживают линейный ход во времени.

С другой стороны, скорость реакции заметно не нарастает с повышением температуры. Это указывает на сравнительную простоту ее механизма.

В табл. 1 приведены результаты исследования скорости реакции при различных содержаниях хлорной кислоты в облучаемой смеси.

Проведенные в нашей лаборатории спектральные исследования показали, что в условиях опытов №№ 17, 14 и 15 мы имеем дело с единственным носителем поглощения света — ионами Fe^{3+} . В спектре смеси, соответствующей опыту № 16 с меньшим содержанием хлорной кислоты, появляются дополнительные полосы в более близком ультрафиолете, принадлежащие, повидимому, ионам $Fe(OH)_n^{(3-n)+}$. Снижение выхода, констатируемое в этом случае, прямо указывает на то, что наблюдаемый эффект зарождается лишь на свободных (гидратированных)

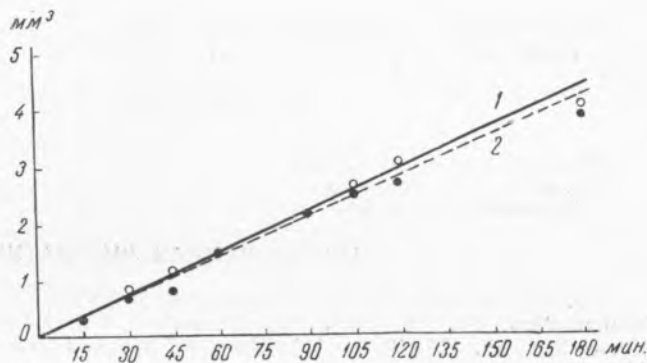


Рис. 3. 1 — 25 ± 2°C; 2 — 0 ± 2°C

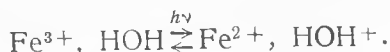
Таблица 1

№ опыта	Состав облученной смеси в мол/л		Средняя скорость выделения газа в мм³/мин. · 10²
	Fe(ClO₃)₃	HClO₄	
17	0,33	5,06	5,0
14	0,32	3,08	5,2
15	0,32	1,06	5,3
16	0,33	0,10	2,5

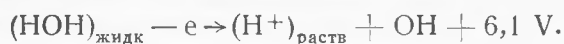
ионах. Оценка квантового выхода исследуемой реакции привела к весьма небольшому значению 10^{-3} , что указывает на то, что роль обратных темновых процессов, восстанавливающих исходное состояние, здесь весьма велика.

Полученные данные подтверждают предположение о том, что рассматриваемая спектральная полоса ионов Fe^{3+} представляет собой «спектр электронного переноса».

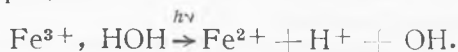
Для объяснения эффекта естественно было бы принять схему, аналогичную предложенной Фаркас (4) для процессов фотоокисления. Первичный акт можно было бы тогда представить как перенос электрона по схеме:



Однако образующийся при таком переносе электрона промежуточный продукт Fe^{2+} , HOH^+ должен быть весьма неустоек. Энергетический расчет показывает, что отрыв электрона от молекулы воды должен привести к ее распаду:



Отсюда следует, что непосредственное воздействие фотона вызовет фотохимический процесс:



Образование кислорода должно быть результатом взаимодействия двух свободных гидроксидов по уравнению:



Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии Наук УССР

Поступило
24 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Weiss and D. Porret, Nature, 139, 1019 (1937). ² E. Rabinowitsch, Rev. Modern Phys., 14, 112 (1942). ³ M. Scerrill, Ch. King and R. Spooner, J. Am. Chem. Soc., 65, 170 (1943). ⁴ A. Farkas and L. Farkas, Trans. Farad. Soc., 34, 113 (1938).