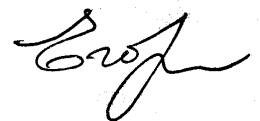


ЕГОРОВ
Николай Борисович

**ФОТОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
КОМПЛЕКСНОГО ТИОСУЛЬФАТА СВИНЦА**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**



Томск - 2003

Работа выполнена в Томском государственном педагогическом университете и в Томском политехническом университете

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Ерёмин Л.П.

Научный консультант – кандидат технических наук, доцент Усов В.Ф.

Официальные оппоненты:

доктор физико - математических наук, профессор Ильин А.П.

доктор химических наук, профессор Суровой Э.П.

Ведущая организация:

Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской Академии наук, г. Томск

Защита состоится « 27 » ноября 2003 г. в 14 час.
на заседании Совета по защите диссертаций Д 212.267.06 в Томском
государственном университете по адресу:
634028, г. Томск, ул. Аркадия Иванова, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского
государственного университета.

Автореферат разослан 21 октября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук,
доцент



Ю.Г. Слизов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования Изучение фотохимического разложения органических и неорганических веществ и их комплексных соединений с металлами как в водных, так и в неводных растворах постоянно привлекают внимание исследователей. Оно обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, результаты таких исследований важны для дальнейшего развития представлений о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом и о механизме последующих химических превращений. Во-вторых, такие результаты составляют основу для выработки подходов к управлению фотохимическими реакциями и их интенсификации.

Исследования фотохимических процессов приобретают особый интерес, если ведут к получению ценных химических соединений и нередко фотохимический метод является единственно возможным методом получения химических соединений с определенными заданными свойствами. В частности, фотохимический метод используется в качестве метода получения наночастиц металлов и полупроводников, интерес к которым существенно возрос в последние годы в связи с их необычными свойствами.

Фотохимические процессы широко используются в светокопировальной технике и фотографии. Поиск и попытки создания аналогичных галогеносеребряному способов получения фотографического изображения с использованием неорганических соединений привели к созданию большого числа светочувствительных систем. Многочисленные исследования в этой области проводились и проводятся с использованием соединений тяжелых металлов и касаются влияния излучения как на их простые соединения, так и сложные соединения. Если фотолиз простых неорганических соединений, например, галогенидов тяжелых металлов, приводит к образованию металла и галогена, то фотолиз сложных соединений сопровождается образованием большого вида продуктов фотолиза. Это открывает больше возможностей для разработки новых светочувствительных систем и одновременно требует исследований фото процессов, обусловленных составом и структурой сложных неорганических соединений.

В данной работе, в качестве основного объекта фотохимических исследований выбран комплексный тиосульфат свинца (КТС). Такой выбор обусловлен двумя обстоятельствами:

- 1) КТС предложен в качестве светочувствительной основы для получения видимого фотографического изображения прямого почернения;
- 2) фотолиз КТС в матрице из оксидов алюминия и магния приводит к образованию полупроводниковых наноразмерных частиц сульфида свинца.

Введение в светочувствительную систему раствора тиомочевинны существенно повышает ее светочувствительность, поэтому была изучена система КТС с добавками тиомочевинны.

Цель работы: исследование процессов взаимодействия УФ-излучения с водным раствором КТС, установление закономерностей их протекания,

выявление влияния добавки тиомочевины на эти процессы и разработка модели фотохимического распада КТС.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить качественный состав продуктов фотолиза водных растворов КТС.
2. Выяснить влияние кислорода воздуха и добавки тиомочевины на качественный состав продуктов фотолиза.
3. Изучить процесс комплексообразования тиомочевины с ионами свинца в присутствии тиосульфат-ионов.
4. Исследовать кинетические закономерности фотолиза водных растворов КТС и влияние тиомочевины на кинетику формирования твердофазных продуктов фотолиза.
5. Установить оптимальные условия для получения максимального выхода продуктов фотолиза, определить квантовый выход фотолиза КТС в водных растворах.
6. Изучить процесс формирования и роста твердофазных продуктов фотолиза водных растворов КТС в присутствии и отсутствии тиомочевины.
7. Исследовать продукты фотолиза тиосульфата свинца (ТС) в твердой фазе.
8. Предложить модель фотолиза водных растворов КТС.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Исследован состав продуктов фотолиза водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины, определен состав продуктов фотолиза тиосульфата свинца в твердой фазе. В водных растворах независимо от присутствия или отсутствия кислорода воздуха и тиомочевины образуются сульфид свинца, сульфат свинца и элементная сера. При этом в процессе фотолиза происходит окклюзия кристаллического тиосульфата свинца. При фотолизе твердофазного ТС образуются сульфит свинца и элементная сера.

2. Показано, что формирование продуктов фотолиза начинается с образования коллоидных частиц, морфология которых задается структурой и составом фотолизующихся комплексных соединений, что в свою очередь приводит к образованию продуктов с разной дисперсностью.

3. Установлено, что накопление сульфидной серы хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка. При экспонировании водных растворов КТС как с добавкой, так и без добавки тиомочевины энергетическим потоком $1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ константа скорости и квантовые выходы соответственно равны $0,085 \text{ мин}^{-1}$ и $0,052$; $0,081 \text{ мин}^{-1}$ и $0,034$.

4. Установлено, что более высокая светочувствительность КТС с добавкой тиомочевины по сравнению с КТС без добавки тиомочевины связана с образованием комплексов тиосульфата свинца с переменным содержанием тиомочевины.

5. Предложена модель механизма фотолиза КТС с добавкой и без добавки тиомочевины в водном растворе. В соответствии с предложенной схемой распад комплексных соединений в обоих случаях начинается с разрыва связи сера-сера в тиосульфат-ионе путем фотохимического возбуждения и

переходом всей системы в электронно – возбужденное состояние. Дальнейшие процессы распада с образованием конечных продуктов определяются влиянием растворителя.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что полученные результаты могут служить для создания новых фоточувствительных систем, содержащих КТС. Результаты работы указывают на возможность получения при фотолизе водных растворов КТС наноразмерного сульфида свинца.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Основными продуктами фотолиза водных растворов КТС без добавки и с добавкой тиомочевины являются сульфид свинца, сульфат свинца и элементная сера. Продуктами фотолиза твердофазного ТС являются сульфит свинца и элементная сера.

2. Формирование продуктов фотолиза водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины начинается с образования коллоидных частиц. Морфология наноразмерных частиц задается структурой и составом фотолизуемых комплексных соединений, что в свою очередь приводит к образованию продуктов разной дисперсности.

3. Накопление сульфидной серы при фотолизе водных растворов КТС без добавки и с добавкой тиомочевины описывается кинетическим уравнением первого порядка. При экспонировании водных растворов КТС как с добавкой, так и без добавки тиомочевины энергетическим потоком УФ – излучения $1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$ константы скорости и квантовые выходы соответственно равны $0,085 \text{ мин}^{-1}$ и $0,052$; $0,081 \text{ мин}^{-1}$ и $0,034$.

4. В соответствии с предложенной схемой фотолиза водных растворов КТС без добавки и с добавкой тиомочевины, распад в обоих случаях начинается с разрыва связи сера–сера в тиосульфат–ионе путем фотохимического возбуждения и переходом всей системы в электронно – возбужденное состояние. Дальнейшие процессы распада с образованием конечных продуктов определяются влиянием растворителя.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 1998, 2001), на Международном симпозиуме KORUS (Томск, 2001), на Международном симпозиуме «Фотография в XXI веке» (Санкт – Петербург, 2002), на II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий (Томск, 2002); I, II, III, IV Сибирской школе молодого ученого (Томск 1999, 2000, 2001).

Публикации. Результаты исследований по диссертационной работе опубликованы в 14 работах. Из них 4 статьи в центральной печати и тезисы 10 докладов. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Экспериментальная часть выполнена соискателем и ее результаты обсуждались совместно с руководителем, научным консультантом и соавторами публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы из 133 наименований. Работа содержит 159 страниц машинописного текста с 11 таблицами и 66 рисунками.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость работы и кратко изложено содержание диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературы по фотолизу и радиолизу тиосульфатов щелочных металлов. С учетом задач данного исследования особое внимание уделено роли тиосульфат-ионов, используемых в фотографических процессах на основе йодида свинца с добавками тиосульфат-ионов и на основе КТС, а также использованию водных растворов КТС в качестве реагента, способного давать наноразмерные частицы сульфида свинца под действием УФ - излучения.

Во второй главе описаны способы приготовления водных растворов КТС без добавки и с добавкой тиомочевины для исследований, методы синтеза твердофазного ТС, а также методики проведения экспериментов.

Облучение светочувствительных растворов проводили в химическом стакане диаметром 7,7 см, толщина слоя светочувствительного раствора при этом составляла не меньше 1 см. Для изучения фотолиза твердофазный ТС распределяли равномерным слоем в чашках Петри и проводили фотохимическое разложение. В качестве источника излучения использовали ртутно-кварцевую лампу БУВ, в которой 82,8% мощности излучения приходится на линию 254 нм. Величину энергетического потока лампы определяли с помощью ферриоксалатного актинометра. Расчеты показали, что интенсивность УФ - излучения равна $1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$. Этой величиной пользовались в дальнейшем при расчете кинетических параметров фотолиза КТС.

После облучения твердофазные продукты фотолиза отделяли центрифугированием. Облучение растворов проводили как в присутствии, так и в отсутствии растворенного в светочувствительных системах кислорода воздуха. Для удаления растворенного кислорода воздуха через раствор пропускали аргон за 15 минут до облучения и в течение всего процесса облучения. Процедуру получения осадков повторяли многократно до накопления продуктов фотолиза, достаточных для последующих анализов.

Полученные осадки отмывали от ионов свинца по двум вариантам: последовательной обработкой раствором 1М тиосульфата натрия и водой или щелочным раствором трилона Б (0,4 н. раствор в 0,4 н. растворе гидроксида натрия) и водой. Полученные и отмытые осадки сушили в вакуумном эксикаторе.

Исходные и фотолизированные образцы твердофазного ТС, а также продукты, полученные при фотолизе водных растворов КТС, исследовали методами рентгенофазового, дериватографического анализов, УФ-, ИК-,

рентгенофлуоресцентной спектроскопии, электронной микроскопии, химическими методами количественного анализа.

Рентгенограммы осадков получаемых в результате фотолиза записывали на дифрактометре ДРОН-3 со скоростью 4 град/мин ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Дериватографические исследования проводились на приборе «Паулик-Паулик-Эрдей» на воздухе в температурном интервале 20-1000 °С в тарельчатых тиглях.

ИК-спектры поглощения твердофазных образцов ТС, тиомочевины и осадков, полученных после фотолиза водных растворов КТС, записывали на спектрофотометре Specord M80 в интервале частот 4000-400 см^{-1} при комнатной температуре. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия.

ИК-спектры поглощения водных растворов КТС записывали в интервале частот 1400-900 см^{-1} при комнатной температуре между пленками полиэтилена.

Запись электронных спектров поглощения (ЭСП) проводили на спектрофотометре Uvikon-943 и СФ-26 в области от 190-900 нм. Образцы для записи спектров готовили в виде разбавленных растворов (10^{-4} - 10^{-2} М). При записи спектров растворов использовали кварцевые кюветы с толщиной слоя 1 см. Обработку электронных спектров поглощения и получение их вторых производных осуществляли с использованием программы Testscan KONTRON UVIKON 900.

Электронные спектры диффузного отражения записывали на спектрофотометре СФ-26 с приставкой ПДО-1. Запись спектров осуществляли двумя способами. В случае фотолиза водного раствора КТС снимали спектры с продуктов фотолиза, получаемых облучением бумажной основы, пропитанной светочувствительным раствором КТС. В случае фотолиза твердого ТС для записи спектров диффузного отражения использовали таблетки, получаемые прессованием фотолизованного ТС. Запись спектров осуществляли относительно необлученной бумажной основы и необлученного таблетированного ТС соответственно.

Твердофазные продукты фотолиза исследовали с помощью электронной микроскопии. Исследования проводились на электронном микроскопе JEM-100CXII (JEOL, Japan) с использованием сеток с формваровой пленкой-подложкой. Частицы исследовали на просвет, при этом удавалось обнаружить частицы, если их размер превышал 2 нм.

Рентгенофлуоресцентные спектры получали с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора элементного состава. Используемый режим рентгеновской трубки: 20 kV; 100 мкА. Спектры возбуждали тормозным излучением хромового анода и регистрировали планарным полупроводниковым Si(Li) детектором БДЕР КА 7К.

Изменение величины pH во время фотолиза измеряли на иономере ЭВ-74 стеклянным электродом с хлорсеребряным электродом сравнения. Чтобы не допускать осаждения хлорида свинца использовали солевой мостик, заполненный раствором нитрата калия. КТС в данном случае получали смешением 0,1 М растворов нитрата свинца и тиосульфата натрия в мольном соотношении 1:5.

Элементную серу экстрагировали из продуктов фотолиза *n*-гексаном. Экстракцию проводили без нагревания. Полученный раствор анализировали спектрофотометрическим методом. Серу, входящую в продукты фотолиза водных растворов КТС определяли в виде сульфатной серы титрованием нитратом свинца в присутствии дитизона в водно-ацетоновой среде. Свинец определяли комплексонометрическим титрованием трилоном Б в присутствии эриохрома черного Т.

Образцы для кинетических исследований готовили следующим образом. Бумажные фильтры диаметром 7 см (площадью 38,5 см²) пропитывали водным раствором КТС, осушивали с двух сторон фильтровальной бумагой и облучали УФ - излучением.

Образующийся при фотолизе сульфид свинца анализировали фотоколориметрическим методом. Для этого подложку с образовавшимся в ее порах сульфидом свинца обрабатывали щелочным раствором трилона Б, тем самым удаляя неразложившийся КТС, и водой. Затем подложку с оставшимся на ней сульфидом свинца помещали в подкисленный раствор, содержащий индикатор *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамин с сульфатом железа (III). В результате кислотного разложения происходило образование сероводорода, который образовывал с индикатором в присутствии железа (III) метиленовый голубой.

В третьей главе изложены результаты комплексного исследования природы продуктов фотолиза водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины и твердофазного ТС.

Состав КТС отвечает формуле $\text{Na}_{2(x-1)} [\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_x]$, где количество лигандов *x* колеблется от двух до четырех в зависимости от концентрации раствора и от мольного соотношения ионов свинца и тиосульфат - ионов при синтезе соединения.

Перед проведением эксперимента предварительно были выбраны условия, приводящие к образованию максимально возможного выхода продуктов фотолиза. В результате было определено, что оптимальными условиями приготовления водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины следует считать 1 М растворы нитрата свинца, тиосульфата натрия и тиомочевины, смешиваемые при приготовлении КТС в соотношении 1:4, при приготовлении КТС с добавкой тиомочевины в соотношении 1:4:1.

Облучение водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины УФ - излучением приводит к образованию твердофазных окрашенных продуктов фотолиза.

Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что осадки, полученные из растворов КТС, как с добавкой, так и без добавки тиомочевины, в присутствии или отсутствии кислорода одинаковы, из трех элементов, возможно, находящихся в полученных осадках - натрия, свинца и серы, определяемых этим анализом, в спектре присутствуют полосы поглощения только двух элементов: серы и свинца. Поэтому, в дальнейшем осадки анализировали только на серу и свинец.

Таблица 1. Элементный анализ осадков, полученных при фотолизе КТС с добавкой и без добавки тиомочевины

Содержание элементов, % (мас.)	Осадки, полученные			
	без добавки $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$		с добавкой $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	
	в присутствии O_2	в отсутствии O_2	в присутствии O_2	в отсутствии O_2
Pb	84,26	84,7	84,27	84,78
S	15,62	14,78	15,36	14,40
S (элементная)	0,027	0,033	0,049	0,026
S (общая)	15,647	14,813	15,409	14,426
Мольное соотношение Pb:S	1:1,20	1:1,13	1:1,18	1:1,10

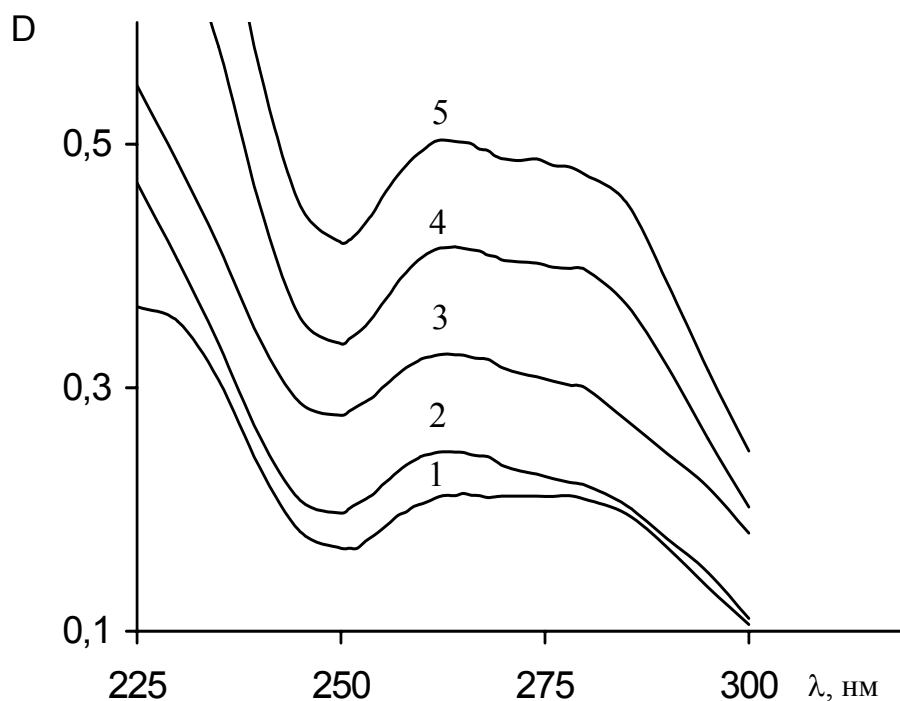


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: 1 - элементарной серы в н - гексане; 2,3,4,5 - веществ, экстрагированных н - гексаном из осадков, полученных при фотолизе КТС.

Общие данные по содержанию серы и свинца в продуктах фотолиза КТС сведены в табл. 1. Присутствие элементной серы в осадках, полученных при фотолизе, было обнаружено при сравнении электронных спектров поглощения продуктов, экстрагированных н-гексаном из осадков, с электронным спектром поглощения элементной серы в н-гексане (рис. 1, кривые 1-5). Как видно из данных табл. 1 во всех четырех осадках в соотношении сера - свинец серы больше, чем свинца.

Штрихрентгенограммы осадков, полученных при фотолизе КТС с добавкой и без добавки тиомочевины, в присутствии или отсутствии растворенного кислорода воздуха приведены на рис. 2. Как видно из рисунков, рентгенограммы всех осадков содержат набор отражений, включающих основные рефлексы сульфида и сульфата свинца. Присутствие или отсутствие при фотолизе кислорода воздуха, добавки тиомочевины не влияет на фазовый состав исследуемых осадков.

ИК-спектры осадков, полученных из растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины в присутствии или отсутствии растворенного кислорода воздуха, принципиально мало отличаются друг от друга. На рис. 3 приведен ИК-спектр осадка, полученного из раствора КТС с добавкой тиомочевины (кривая 1). Полученные ИК-спектры были сопоставлены с ИК-спектрами сульфида свинца, сульфата свинца и тиосульфата свинца (рис. 3, кривые 2-4). Из рисунка видно, что спектр исследуемого соединения состоит из полос поглощений, характерных для сульфата свинца и тиосульфата свинца. О наличии сульфида свинца в осадке по его ИК - спектру сказать нельзя, так как в данном диапазоне нет характерных для него полос поглощений. Наличие тиосульфата свинца в твердофазных продуктах фотолиза КТС объясняет результаты химического анализа, которые показали, что в осадках содержится серы больше, чем свинца.

Сравнение ИК-спектров всех осадков не позволяет сделать вывод о влиянии тиомочевины и растворенного кислорода воздуха на количественное содержание продуктов фотолиза. Появление твердофазного ТС в осадках, вероятно, объясняется его соосаждением с сульфидом и сульфатом свинца, образующихся в процессе фотолиза.

Дериватографический анализ (ДТА) твердых продуктов фотолиза показал, что общий характер дериватограмм одинаков и принципиальных отличий между ними нет, что еще раз указывает на идентичность продуктов фотолиза, образующихся из светочувствительных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины. На кривых ДТА осадков наблюдаются два слабовыраженных экзотермических эффекта при 210-240 °С и 330-360 °С и эндотермические эффекты в области 830-850 °С и 950-970 °С. Сравнивая области проявления экзотермических эффектов при нагревании осадков, полученных в результате фотолиза, и образцов твердофазного ТС можно сделать вывод, что экзотермические эффекты для исследуемых осадков возникают в результате реакции взаимодействия продуктов разложения ТС с кислородом воздуха. Эндотермический эффект при 830-850 °С не сопровождался изменением массы, что может быть связано с изменением

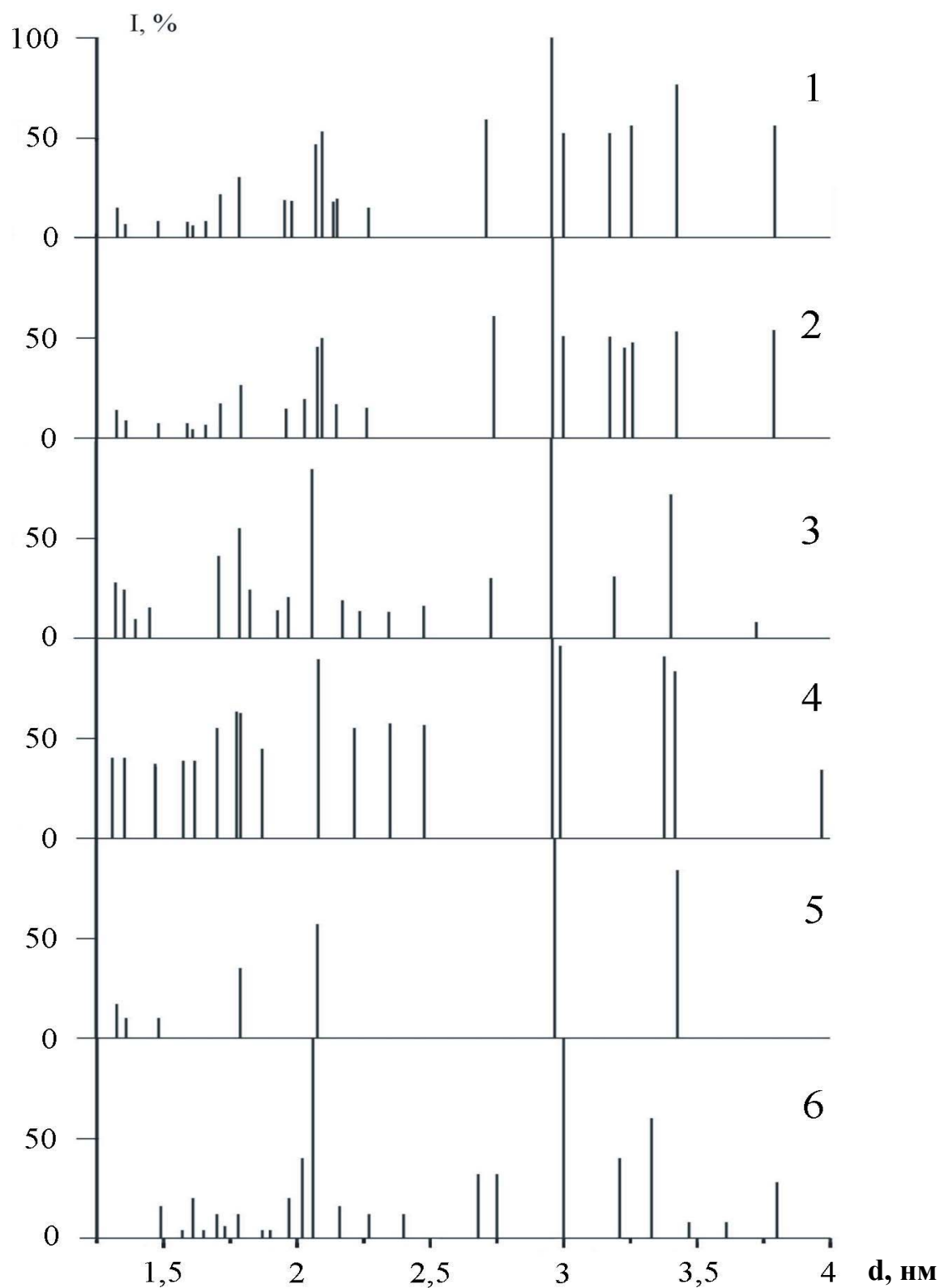


Рис. 2. Штрихрентгенограммы осадков, полученных при фотолизе КТС: 1 – в воздушной атмосфере; 2 - в инертной атмосфере; 3 - с добавкой тиомочевины в воздушной атмосфере; 4 - с добавкой тиомочевины в инертной атмосфере; 5 - сульфид свинца по литературным данным; 6 - сульфат свинца по литературным данным.

модификации кристаллической решетки сульфата свинца при переходе ромбической модификации в моноклинную. Эндотермический эффект, имеющий начало в области 950-970 °С, по-видимому, соответствует разложению сульфата свинца с образованием оксида свинца (II).

Таким образом, исследование методами РФА, ИК, ДТА осадков, полученных при фотолизе КТС с добавкой и без добавки тиомочевины, показало, что осадки во всех исследованных случаях одинаковы. Продуктами фотолиза являются сульфид свинца, сульфат свинца и элементная сера.

В процессе фотолиза КТС как с добавкой, так и без добавки тиомочевины происходит уменьшение рН. Значения рН после облучения растворов КТС в воздушной и инертной атмосфере с добавкой и без добавки тиомочевины в течение 20 мин практически не отличаются друг от друга. Это позволяет сделать заключение об отсутствии влияния растворенного кислорода воздуха на накопление ионов водорода в первоначальный момент фотолиза.

Исследование ИК-спектров водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины показало, что тиосульфат-ион координирован в растворе, так же как и в твердофазном ТС одновременно через серу и кислород.

Исследование электронных спектров поглощения водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины (10^{-3} М растворы) показало, что в спектрах присутствуют три полосы поглощения, характерные для тиосульфат – иона. Поглощение в области ~190-196 нм, ответственное за $n \rightarrow \pi^*$ переход, вовлекающий несвязанные электроны на атомах кислорода; поглощение в области ~210-215 нм, ответственное за перенос заряда с тиосульфат – иона в растворитель и поглощение в области ~256-260 нм, ответственное за $n \rightarrow \pi^*$ переход, вовлекающий несвязанные электроны на атомах серы (рис. 4 а, кривая 1). В присутствии тиомочевины появляется полоса поглощения ~245 нм ответственная за перенос заряда с тиомочевины на ионы свинца (рис. 4 б, кривая 1).

На рис. 4 а, б показаны вторые производные электронных спектров поглощения водных растворов КТС без добавки и с добавкой тиомочевины при фотолизе. В обоих случаях облучение растворов УФ – излучением приводит к уменьшению интенсивности поглощения в области 256 - 260 нм, которое отвечает за $n \rightarrow \pi^*$ переход, вовлекающий несвязанные электроны на атомах серы. Уменьшение поглощения в данной области электронного спектра указывает на разрыв связи S-S в тиосульфат-ионе, вследствие чего, как мы считаем, и происходит распад комплексных соединений с образованием продуктов фотолиза.

Одновременно с уменьшением поглощения при 256 нм, в электронном спектре происходит появление широкой полосы поглощения в области от 300 до 900 нм без определенного максимума (рис. 5). Продукты фотолиза КТС без добавки тиомочевины имеют максимум в области 325 нм (рис. 6 а), а в случае с добавкой тиомочевины в области 345 нм (рис. 6 б). С увеличением времени фотолиза наблюдается смещение полос поглощений в область больших длин волн, что связано с укрупнением частиц.

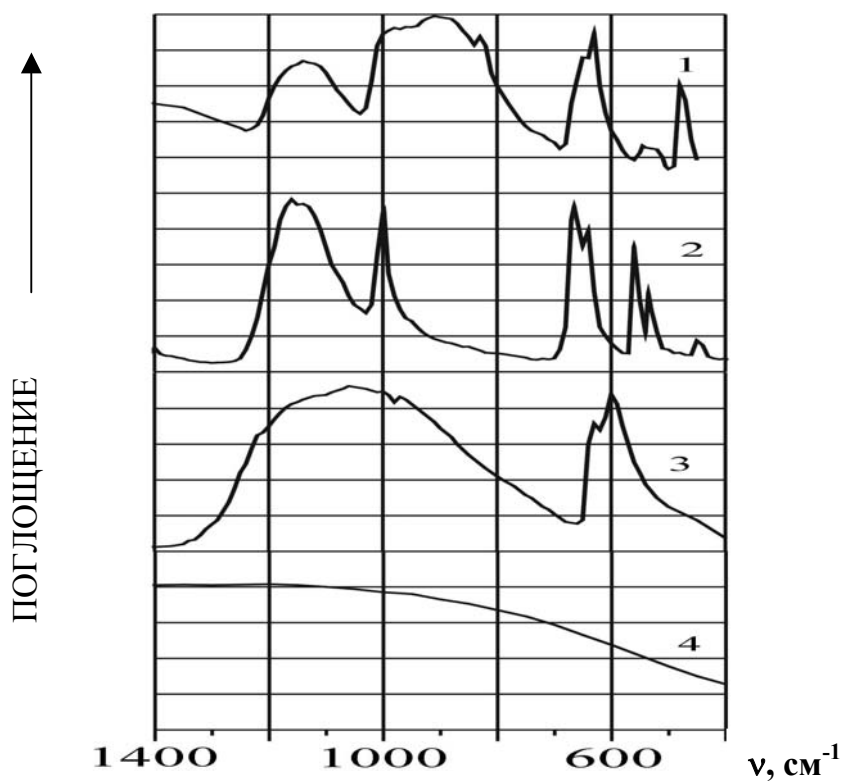


Рис. 3. ИК – спектры: 1 - осадка, полученного при фотолизе КТС с добавкой тиомочевины; 2 - сульфата свинца; 3 - тиосульфата свинца; 4 - сульфида свинца.

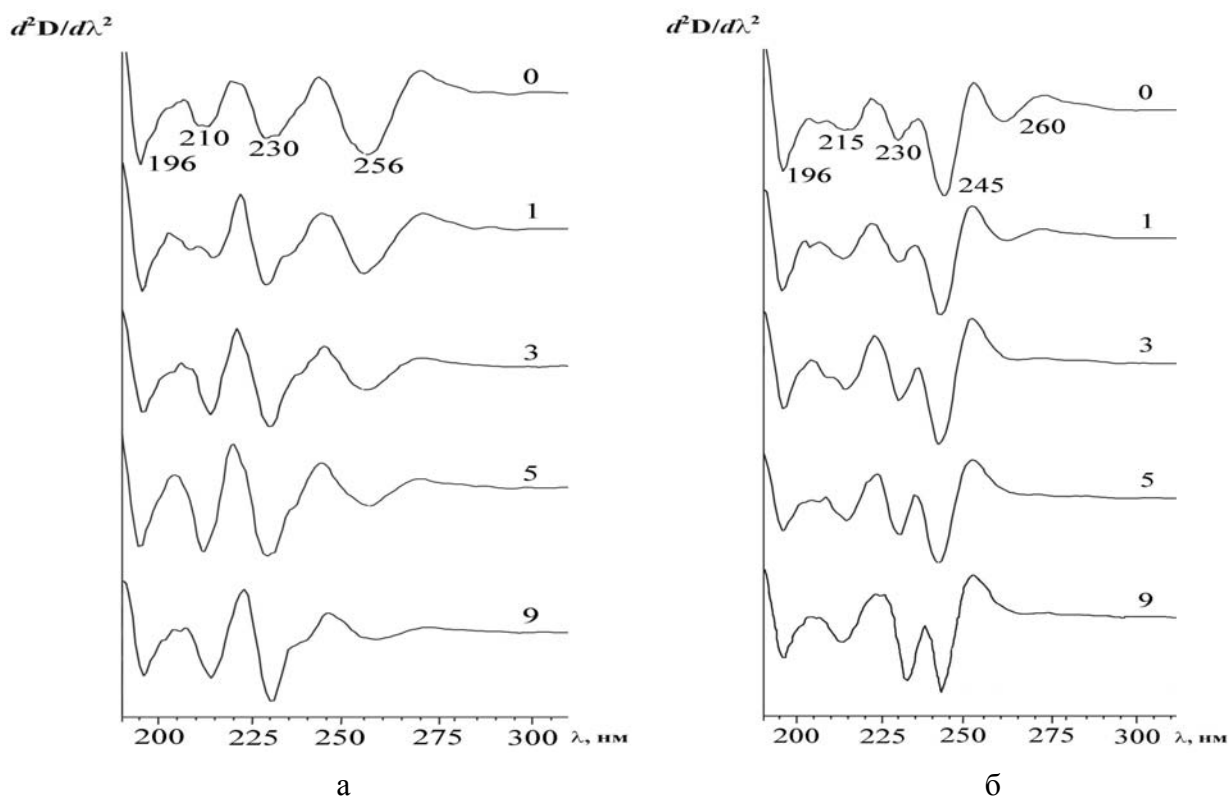


Рис. 4. Изменения в дифференцированных спектрах поглощения при фотолизе: а - водных растворов КТС (10^{-3} М); б - водных растворов КТС с добавкой тиомочевины (10^{-3} М). Цифры у кривых соответствуют экспозициям (мин).

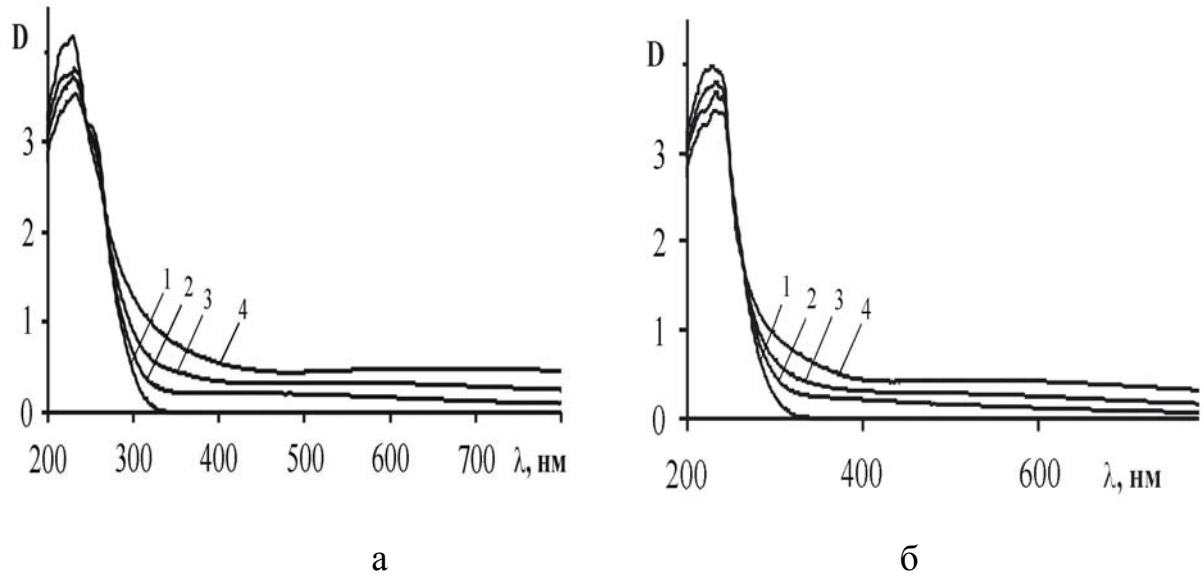


Рис. 5. Спектральные изменения при фотолизе водных растворов: а – КТС (10^{-3} М); б - КТС с добавкой тиомочевины (10^{-3} М). 1 - до фотолиза; 2 - 3 мин облучения; 3 - 5 мин облучения; 4 - 9 мин облучения.

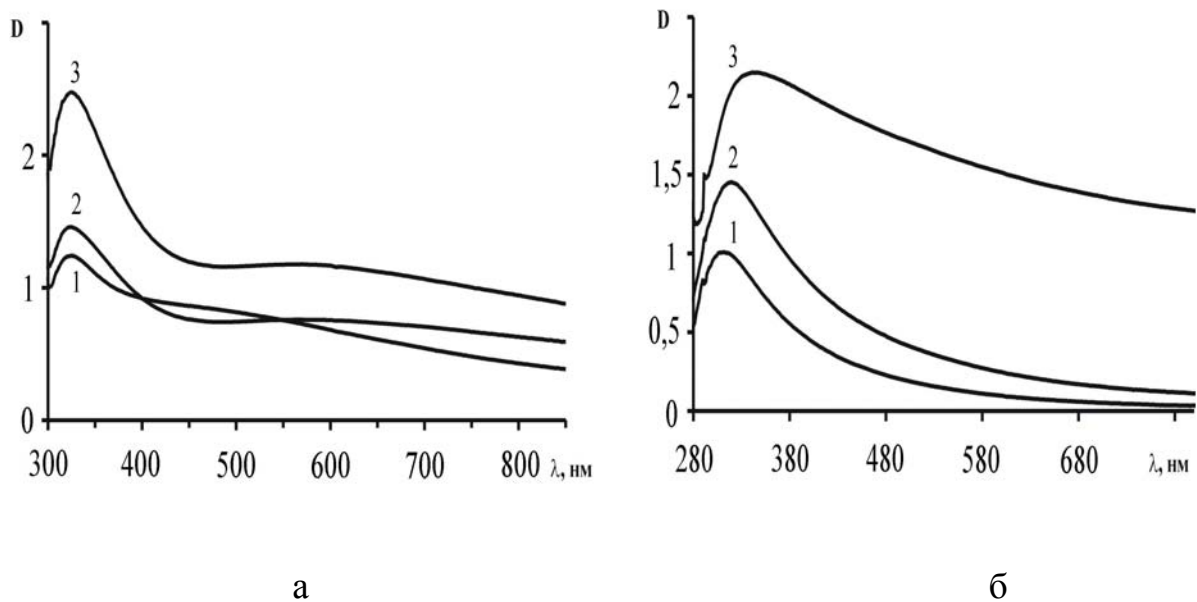


Рис. 6. Электронные спектры твердофазных продуктов, образующихся при фотолизе: а – КТС (10^{-3} М); б – КТС с добавкой тиомочевины (10^{-3} М). 1-2,5 мин облучения; 2- 5 мин облучения; 3 - 10 мин облучения.

В отличие от электронного спектра поглощения продуктов фотолиза КТС с добавкой тиомочевина, в котором присутствует один максимум при 345 нм, в электронном спектре поглощения продуктов фотолиза КТС без добавки тиомочевина присутствуют дополнительные максимумы в области ~ 420-440 нм и ~560 нм.

ИК–спектральные изменения, происходящие в растворах КТС без добавки тиомочевина и с добавкой тиомочевина в процессе фотолиза представлены на рис. 7 (а, б). Из рисунков видно, что в случае фотолиза КТС в ИК – спектре появляется поглощение с максимумом в области 1250 см^{-1} , в случае фотолиза КТС с добавкой тиомочевина поглощение с максимумом в области 950 см^{-1} . С учетом того, что в результате фотолиза происходит уменьшение рН раствора, появившиеся полосы поглощений в светочувствительных растворах были сопоставлены с полосами поглощений серной кислоты (10^{-3} М) и смеси водных растворов тиомочевина (1М) и серной кислоты (10^{-3} М). Из рисунков видно, что максимумы полос поглощений, характерные для разбавленной серной кислоты и смеси тиомочевина и серной кислоты, близки к максимумам полос поглощений продуктов, образующихся при фотолизе КТС с добавкой и без добавки тиомочевина.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что в результате фотолиза в растворе происходит накопление серной кислоты. В присутствии тиомочевина, образующаяся серная кислота, по-видимому, вступает с ней в химическое взаимодействие.

Изучение продуктов фотолиза ТС в твердой фазе методами РФА, УФ - спектроскопии показало, что в результате воздействия УФ - излучения на ТС происходит образование элементной серы и сульфита свинца. На основании изучения ИК – спектров ТС, по уменьшению интенсивности частот валентных колебаний связи S-S в области 450 см^{-1} , было сделано заключение, что в основе образования продуктов фотолиза, так же как и в случае фотолиза водных растворов КТС без добавки и с добавкой тиомочевина лежит разрыв связи сера – сера в тиосульфатогруппе.

Различия в продуктах фотолиза тиосульфатов свинца в твердой и жидкой фазах показывают, что вода является не пассивной средой, а является непосредственным участником при фотохимическом разложении тиосульфатов свинца.

В четвертой главе изложены результаты исследования электронномикроскопическим методом продуктов фотолиза КТС с добавкой и без добавки тиомочевина, данные по кинетике накопления продуктов на бумажной основе.

Как указывалось выше, облучение водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевина УФ – излучением приводит к образованию окрашенных продуктов фотолиза. При облучении в течение 20 минут происходит изменение цвета продуктов фотолиза: для растворов КТС с добавкой тиомочевина - от светло-красного до кирпично-красного, для растворов КТС свинца без добавки - от светло-коричневого до темно-коричневого.

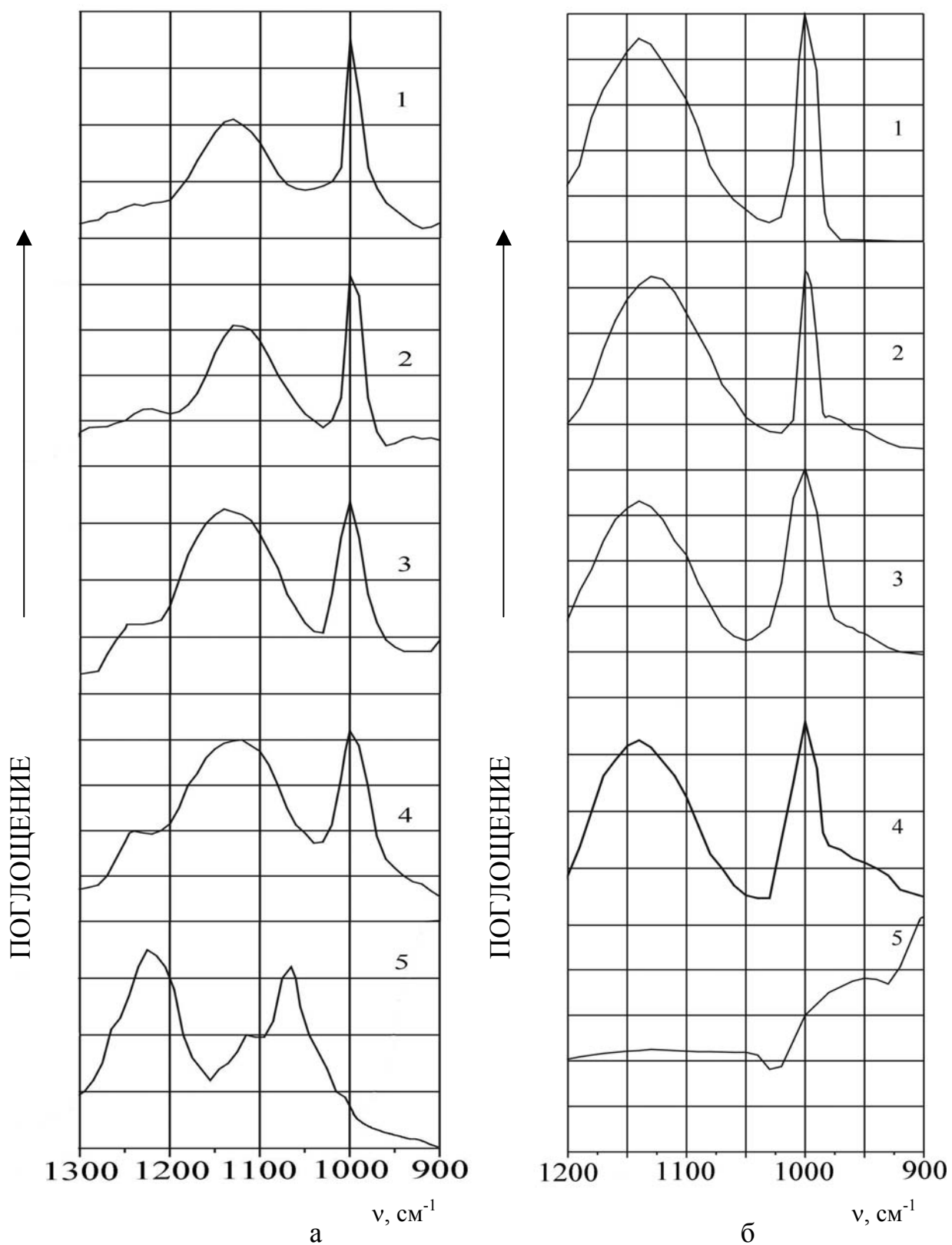


Рис. 7. ИК – спектральные изменения в процессе фотолиза: а - водного раствора комплексного тиосульфата свинца; б - водного раствора комплексного тиосульфата свинца с добавкой тиомочевины. 1-до фотолиза; 2 - 20 мин облучения; 3 - 40 мин облучения; 4 - 60 мин; 5 - ИК-спектр серной кислоты (10^{-3} М); 6 - ИК- спектр раствора тиомочевины с серной кислотой (мольное соотношение 1000:1).

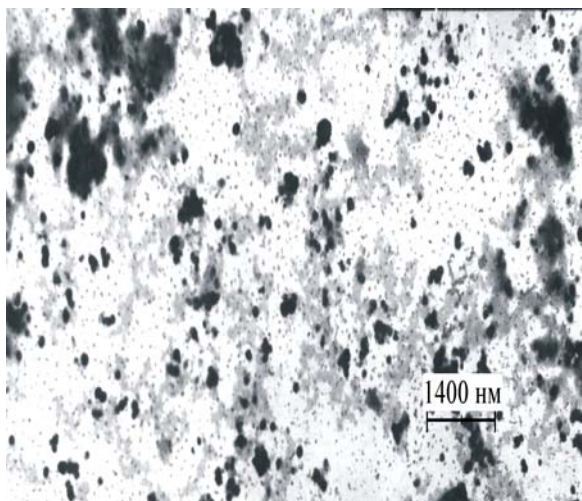


Рис. 8

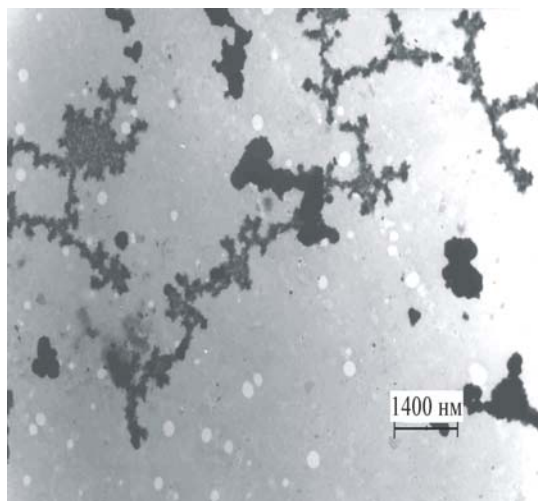


Рис. 9

Рис. 8. Микрофотография частиц, образующихся в течение 5 мин облучения водного раствора КТС.

Рис. 9. Микрофотография частиц, образующихся в течение 5 мин облучения водного раствора КТС с добавкой тиомочевины.

При длительном облучении в обоих случаях осадки приобретают черный цвет. Изменение цвета получаемых осадков не может быть объяснено его качественным составом, поскольку он одинаков (РФА, ИК – спектроскопия).

Исследование твердофазных продуктов фотолиза с помощью электронной микроскопии показало, что добавка тиомочевины к КТС существенно влияет как на кинетику образования сульфида свинца, так и на его дисперсность.

На рис. 8 и 9 приведены микрофотографии, характерные для частиц, образованных при фотолизе в течение 5 мин. Как видно из рисунков, для образцов характерна ярко выраженная разница в размерах. В случае фотолиза КТС образуются островковые структуры, представляющие собой скопления из частиц, имеющих размеры ~ 10 нм и правильную округлую форму. В случае фотолиза КТС с добавкой тиомочевины образуются более крупные агрегаты в виде кораллов, которые имеют размер в длину $\sim 0,5$ мкм и диаметром ~ 100 нм.

Данные результаты подтверждают предположение, что различие в окраске продуктов фотолиза КТС без добавки и с добавкой тиомочевины связано не с качественным составом продуктов фотолиза, а с их дисперсностью.

Кроме этого, данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что образование наноразмерных частиц сульфида свинца при фотолизе растворов КТС с добавкой тиомочевины происходит раньше, чем в растворах КТС и введение тиомочевины в раствор способствует более быстрому росту количества наночастиц сульфида свинца.

Изучение кинетики накопления сульфида свинца проводили на бумажных фильтрах, используемых в качестве подложки при получении фотографического материала. Как показали результаты математической

обработки, кривые накопления сульфида свинца в растворах КТС с добавкой и без добавки тиомочевинны хорошо (коэффициент корреляции 0,994 и 0,992 соответственно) описываются уравнением кинетики первого порядка:

$$n = n_0(1 - e^{-kt}), \quad (1),$$

где n -количество молекул сульфида свинца на 1см^2 облучаемой поверхности при времени фотолиза, равном t ; n_0 -предельное количество молекул сульфида свинца при $t \rightarrow \infty$; k -константа скорости накопления.

Решение приведенного уравнения по методу наименьших квадратов на ЭВМ позволило определить константы скорости накопления k и предельные значения количеств молекул сульфида свинца n_0 . Из экспериментальных данных были также определены начальные скорости накопления v_0 и квантовые выходы φ сульфида свинца, в светочувствительных растворах КТС с добавкой и без добавки тиомочевинны. Величину v_0 рассчитывали как предел производной кривой накопления при $t \rightarrow 0$

$$v_0 = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{dn}{dt} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{d(n_0 - n_0 e^{-kt})}{dt} = \lim_{t \rightarrow 0} kn_0 e^{-kt} = kn_0 \quad (2)$$

Квантовый выход определяли по формуле

$$\varphi = v_0/I, \quad (3)$$

где I -интенсивность поглощения света (квантов в единицу времени).

Результаты математической обработки экспериментальных данных представлены в табл. 2.

Таблица 2. Кинетические параметры накопления сульфида свинца при фотолизе растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевинны

Светочувствительная система	k , мин ⁻¹	n_0 , 10^{17} см ⁻²	v_0 , 10^{16} см ⁻² мин ⁻¹	φ
без добавки $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0,081	0,275	0,22	0,034
с добавкой $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0,085	0,402	0,34	0,052

В пятой главе изложены результаты квантово - химических расчетов предполагаемых стадий процесса фотолиза КТС с добавкой и без добавки тиомочевинны. Полученные результаты позволили обосновать роль воды и тиомочевинны при фотолизе КТС и предположить модель фотолиза.

При проведении квантово - химического эксперимента сравнивали результаты расчета длин связей, энергии образования, порядка связей в предполагаемых структурах комплексных ионов тиосульфата свинца. По изменению порядка связи судили о прочности связи. При переходе от одинарной связи к кратной межъядерные расстояния сокращаются, что указывает на увеличение энергии связи и, соответственно на ее упрочнение.

Расчеты индексов Виберга (Wiberg bond index), характеризующих порядок связи проведены по программе GAUSSIAN'98 с использованием функционала V3LYP и базиса с псевдопотенциалом LanL2DZ. Длины связей и энергии

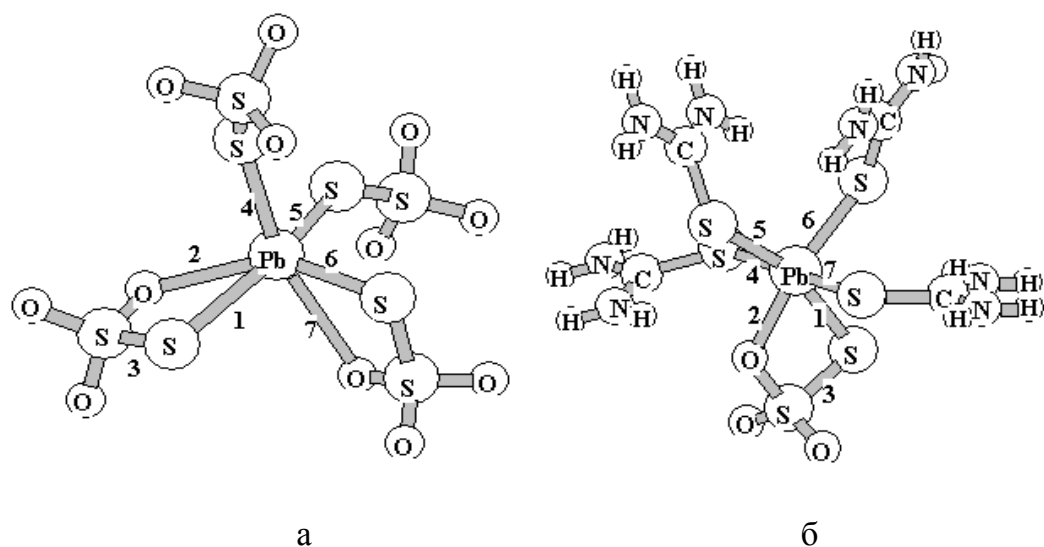


Рис. 10. Предполагаемые структуры комплексных тиосульфатов свинца: а - не содержащие тиомочевину; б - содержащие тиомочевину.

образования предполагаемых структур рассчитывали с помощью полуэмпирического квантово-химического метода РМЗ.

При построении пространственных моделей КТС без добавки и с добавкой тиомочевины использовали результаты химического анализа и ИК-спектроскопии. Из всех вариантов предполагаемых нами структур аниона КТС с добавкой и без добавки тиомочевины наибольшим образом удовлетворяют полученным результатам структуры, изображенные на рис. 10.

Результаты расчета индексов Виберга (W), характеризующих порядок связи и длин связей (нм) в данных структурах приведены в табл. 3 и 4 (структуры I). Как видно из данных таблицы в структуре КТС, содержащего тиомочевину, связь S-S имеет меньший порядок и длиннее (0,72; 0,22 нм), чем в модели КТС (0,8; 0,21 нм), и соответственно менее прочная, что должно приводить к ее быстрому разрыву. Таким образом, влияние тиомочевины на фотолиз КТС может заключаться в образовании комплексного соединения, в котором разрыв связи S-S тиосульфатогруппы, при воздействии излучения с $\lambda_{\max}=254$ нм, протекает с большей вероятностью.

Моделирование механизма фотолиза КТС и КТС с добавкой тиомочевины показало, что наилучшим образом удовлетворяет схема процесса, в которой после разрыва связи S-S в тиосульфатной группе происходит присоединение молекулы воды на место разрыва связи. Такое присоединение приводит к постепенному отщеплению тиосульфатных и тиомочевинных групп от атома свинца и замене их на молекулы воды, что в конечном итоге приводит к образованию сульфида свинца и серной кислоты, последнее установлено экспериментально (рис.11).

По видимому, отличие в продуктах фотолиза ТС в твердой фазе от продуктов фотолиза водных растворов КТС связано с невозможностью образования прочной связи между атомами свинца и серы после разрыва S-S в тиосульфатогруппе, так как в твердофазном состоянии условия образования

Таблица 3. Длины связей (метод PM3) и индексы Виберга, рассчитанные с помощью программы GAUSSIAN 98 (B3LYP/LanL2DZ) в предполагаемых структурах КТС, изменяющиеся в процессе фотолиза.

№	1		2		3		4		5		6		7	
	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W
I	0,29	0,36	0,28	0,19	0,21	0,8	0,29	0,30	0,29	0,31	0,2	0,32	0,30	0,18
II	0,21	1,02	0,21	0,33	-	-	0,29	0,32	0,28	0,29	0,45	0,12	0,69	0,03
III	0,22	1,13	0,21	0,37	-	-	0,28	0,46	0,27	0,51	-	-	-	-
IV	0,22	1,3	0,3	0,02	-	-	0,28	0,32	0,28	0,29	-	-	-	-
V	0,26	0,29	-	-	-	-	0,29	0,08	0,28	0,06	-	-	-	-

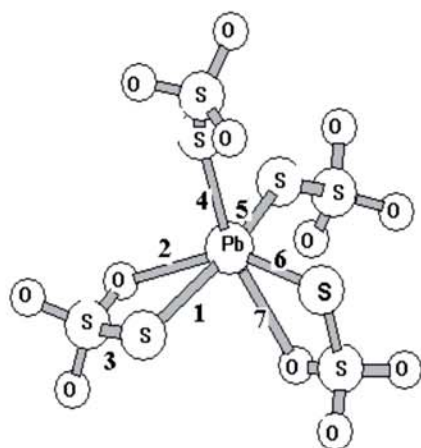
Таблица 4. Длины связей (метод PM3) и индексы Виберга, рассчитанные с помощью программы GAUSSIAN 98 (B3LYP/LanL2DZ) в предполагаемых структурах КТС с добавкой тиомочевина, изменяющиеся в процессе фотолиза.

№	1		2		3		4		5		6		7	
	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W	d,нм	W
I	0,29	0,26	0,22	0,24	0,22	0,72	0,29	0,26	0,29	0,29	0,29	0,19	0,29	0,18
II	0,26	0,24	0,52	0,06	-	-	0,28	0,24	0,28	0,27	0,29	0,18	0,29	0,17
III	0,28	0,33	-	-	-	-	0,29	0,19	0,29	0,21	0,29	0,17	0,31	0,09
IV	0,27	0,68	-	-	-	-	0,29	0,26	0,29	0,26	0,30	0,06	-	-
V	0,22	1,07	-	-	-	-	0,29	0,25	0,28	0,23	-	-	-	-
VI	0,24	0,18	-	-	-	-	0,29	0,07	0,28	0,06	-	-	-	-

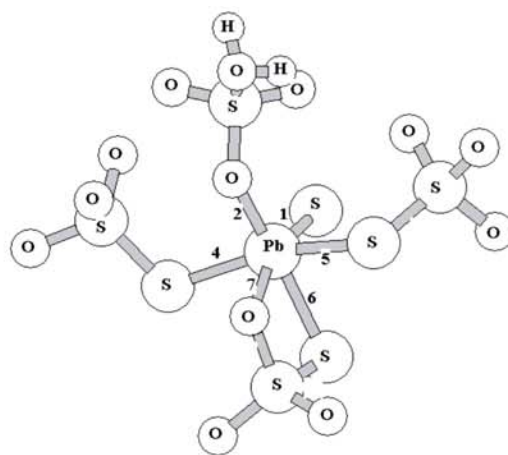
двойной связи менее благоприятны из-за жесткости кристаллической решетки. Присутствие отрицательно заряженных атомов кислорода и серы создает электростатическое поле, препятствующее сближению атомов свинца и серы. Это в конечном итоге должно приводить к усилению взаимодействия кислород-свинец и разрыву связи сера-металл и образованию сульфита свинца и элементной серы, последнее установлено экспериментально.

Результаты идентификации продуктов фотолиза, квантово-химических расчетов и литературных данных позволяют предложить модель фотолиза водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевина.

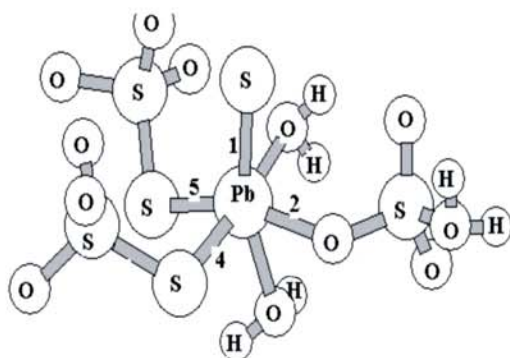
Исходя из общих представлений о механизмах фотолиза, можно полагать, что первичной стадией фотолиза водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевина является возбуждение связи сера-сера в тиосульфат-ионе и последующий ее разрыв с образованием промежуточного комплекса, который



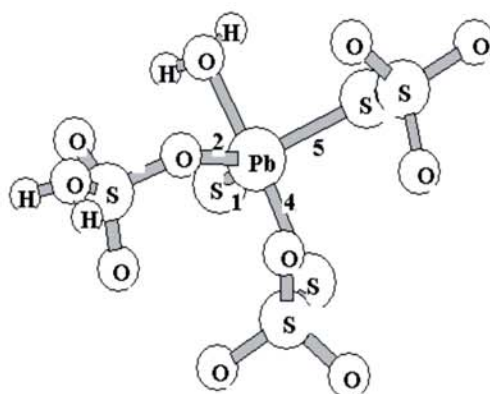
I
КТС до фотолиза.



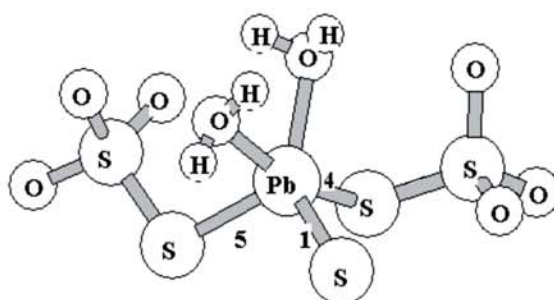
II
После разрыва связи S-S в
тиосульфатогруппе и присоединения
молекулы воды к атому серы (VI).



III
После отщепления первой тиосульфатогруппы
и присоединения двух молекул воды к атому свинца.



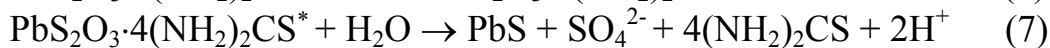
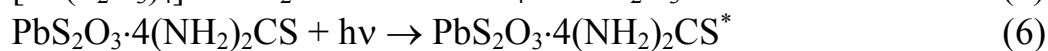
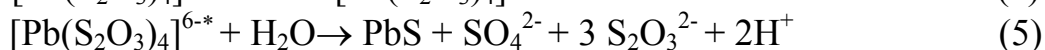
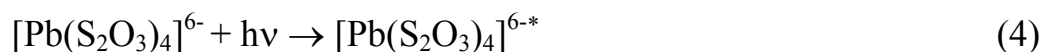
IV
После образования более
прочной связи PbS.



V
После отщепления второй тиосульфатогруппы.

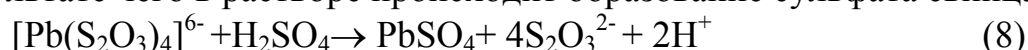
Рис.11. Предполагаемая схема превращений КТС при фотолизе.
(Данные по длинам связей и индексов Виберга см. табл. 3).

гидролизуется с образованием сульфида свинца (рентгенофазовый анализ) и серной кислоты (рН–метрия, ИК–спектроскопия):

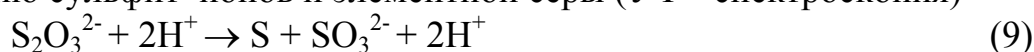


Отщепление тиосульфат–ионов и молекул тиомочевины протекает стадийно с образованием коллоидных частиц (конус Тиндаля).

Образующаяся в результате фотолиза серная кислота взаимодействует с КТС в результате чего в растворе происходит образование сульфата свинца

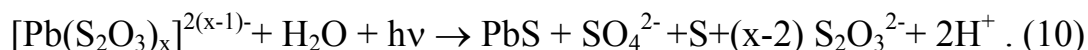


Взаимодействие ионов водорода с тиосульфат–ионами приводит к образованию сульфит–ионов и элементарной серы (УФ - спектроскопия)



Обнаружение небольшого количества элементарной серы указывает, что реакция (9) протекает незначительно.

Полученные результаты дают основание предположить суммарное уравнение процессов фотолиза комплексного тиосульфата свинца:



Основные результаты и выводы

1. Методами химического и рентгенофазового анализа, УФ– и ИК–спектроскопии исследован состав продуктов фотолиза водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины, определен состав продуктов фотолиза ТС в твердой фазе. В водных растворах независимо от присутствия или отсутствия кислорода воздуха и тиомочевины образуются сульфид свинца, сульфат свинца и элементарная сера. При этом в процессе фотолиза происходит окклюзия кристаллического тиосульфата свинца. При фотолизе твердофазного ТС образуются сульфит свинца и элементарная сера.

2. Электронномикроскопическое исследование твердофазных продуктов на начальной стадии зарождения и роста частиц сульфида свинца при фотолизе КТС с добавкой и без добавки тиомочевины показало, что формирование продуктов фотолиза начинается с образования коллоидных частиц. Морфология наноразмерных частиц задается структурой и составом фотолизуемых комплексных соединений, что в свою очередь приводит к образованию продуктов разной дисперсности.

3. Изучена кинетика накопления сульфида свинца, образующегося в процессе фотолиза водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины. Установлено, что накопление сульфидной серы хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка. При экспонировании водных растворов КТС как с добавкой, так и без добавки тиомочевины энергетическим потоком УФ – излучения $1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$ константы скорости и квантовые выходы соответственно равны $0,085 \text{ мин}^{-1}$ и $0,052$; $0,081 \text{ мин}^{-1}$ и $0,034$.

4. Установлено, что наблюдаемое влияние тиомочевины на образование сульфида свинца связано с образованием комплексов тиосульфата свинца, имеющего дополнительную координацию тиомочевинной, которые являются более светочувствительными соединениями по сравнению с КТС.

5. На основании установленных продуктов фотолиза водных растворов КТС с добавкой и без добавки тиомочевины и полуэмпирических квантово–химических расчетов предложена модель механизма фотолиза КТС с добавкой и без добавки тиомочевины в водном растворе. В соответствии с предложенной схемой распад в обоих случаях начинается с разрыва связи сера–сера в тиосульфат–ионе путем фотохимического возбуждения и переходом всей системы в электронно – возбужденное состояние. Дальнейшие процессы распада с образованием конечных продуктов определяются влиянием растворителя.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Ерёмин Л.П., Егоров Н. Б. Природа видимого изображения в светочувствительной системе на основе комплексного тиосульфата свинца // Ж. науч. и прикл. фотографии. – 2003. Т. 48. №. 2. – С. 23-26.
2. Егоров Н. Б., Ерёмин Л.П., Усов В. Ф. Действие УФ - излучения на тиосульфат в твердой фазе // Изв. вузов. Физика. – 2002. № 11. – С. 90-92.
3. Егоров Н. Б., Ерёмин Л.П., Усов В. Ф. Исследование продуктов фотолиза комплексного тиосульфата свинца с добавкой и без добавки тиомочевины // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2002. Т. 305. Вып. 3. – С. 233-236.
4. Егоров Н. Б., Ерёмин Л.П., Усов В. Ф. Фотолиз твердого тиосульфата свинца // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2002. Т. 305. Вып. 3. – С. 236-239.
5. Ерёмин Л.П., Усов В.Ф., Егоров Н.Б. Кинетика фотолиза комплексного тиосульфата свинца // Международн. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Тез. докл. Ч. 2. – Кемерово, 1998. – С. 129.
6. Ерёмин Л.П., Егоров Н. Б. Рентгенофазовый анализ продуктов комплексного тиосульфата свинца // VIII Международн. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Тез. докл. Т. 1. – Кемерово, 2001. – С. 137-139.

7. Yegorov N. B., Yeryomin L. P., Usov V. F. An investigation of products of photolysis complex thiosulphate leads by X-ray phase analysis // The 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. Proceedings. V.2. – Tomsk, 2001. - P. 157-158.
8. Ерёмин Л.П., Егоров Н. Б., Усов В. Ф. Накопление сульфида свинца при фотолизе водного раствора комплексного тиосульфата свинца // Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». Т. 2. – Томск, 2002. – С. 72-74.
9. Еремин Л.П., Егоров Н.Б. Светочувствительная система на основе комплексного тиосульфата свинца // Международн. симпозиум «Фотография в XXI веке»: Тез. докл. С.–П., 2002. – С. 188-190.
10. Ерёмин Л.П., Егоров Н. Б., Усов В. Ф. Разработка методики анализа продуктов фотолиза комплексного тиосульфата свинца// Сибирская школа молодых ученых. Тез. докл. Т. V. Томск, 1999. – С.114
- 11.Егоров Н. Б., Усов В. Ф., Скоморощенко М.С. Фотолиз комплексного тиосульфата свинца// Вторая Сибирская школа молодых ученых. Труды. Т. 1. Томск, 2000. – С.143 –145.
- 12.Ерёмин Л.П., Егоров Н. Б., Усов В., Снеговская И.В. Продукты фотолиза комплексного тиосульфата свинца // III Сибирская школа молодых ученых. Материалы. Т.1. – Томск, 2001. – С. 152 – 154.
- 13.Егоров Н. Б., Ерёмин Л.П. Экстракция элементной серы из продуктов фотолиза комплексного тиосульфата свинца // IV Сибирская школа молодых ученых. Материалы. Т. 1. – Томск, 2001. – С. 155 –157.
- 14.Еремин Л.П., Егоров Н.Б. Получение фотографических изображений на основе комплексного тиосульфата свинца // Научно –практическая конференция «Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении». Труды. Юрга, 2002. – С.191 –192.