

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.14

Л.П. Ерёмин

ВОЗМОЖНЫЕ ПРОДУКТЫ ФОТОЛИЗА ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТИОЦИАНАТОВ

Томский государственный педагогический университет

При обсуждении данного вопроса использованы известные в литературе результаты исследований по разложению тиоцианатов под действием света и ионизирующих излучений. Эти исследования взаимосвязаны и дополняют друг друга. Предположения о возможных продуктах фотолиза твердых неорганических тиоцианатов сформулированы на основе общих закономерностей фотохимического распада веществ в твердой фазе.

В литературе до наших работ отсутствовали систематические данные о продуктах фотолиза неорганических тиоцианатов в твердой фазе. Было известно, что обладают светочувствительностью тиоцианаты серебра, меди [1] и свинца [2], что под действием света при хранении разлагается тиоцианат аммония [3].

Продукты твердофазного фотолиза были частично определены для тиоцианата серебра [4, 5]. Установлено, что под действием УФ-излучения в нем образуется металлическое серебро и соединение одновалентного серебра, по-видимому, оксид.

Основным продуктом радиолиза кристаллического тиоцианата серебра под действием γ -лучей Co-60 также является металлическое серебро [5, 6], которое установлено химическим анализом, рентгенографически и с помощью электронной микроскопии. Рентгенографически серебро обнаруживается, когда его содержание достигает порядка 20%. На рентгенограммах облученной соли в первую очередь проявляются линии, соответствующие еще одному продукту радиолиза – сульфиду серебра Ag_2S , а затем линии, соответствующие металлическому серебру.

В ИК-спектрах облученного тиоцианата серебра (начиная с 5 Мрад) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, соответствующих колебательным частотам тиоцианат-иона ($\nu = 2150 \text{ см}^{-1}$) и появляются новые полосы поглощения с $\nu = 620 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1110 \text{ см}^{-1}$, которые авторы работ [5, 6] предполагают принадлежащими сульфат-ионам, образующимся с участием кислорода воздуха. Вопрос об идентификации полос, приписываемых сульфат-ионам, авторы

считают требующим дополнительных исследований.

С помощью электронной микроскопии удалось установить, что мельчайшие частицы серебра образуются на поверхности облученных кристаллов тиоцианата серебра уже при сравнительно небольших дозах (примерно 1 Мрад), когда продукты радиолиза еще не обнаруживаются химическим анализом.

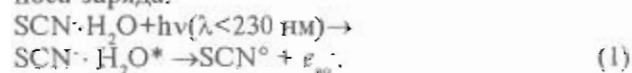
Радиолиз влажного тиоцианата серебра происходит более эффективно. Это дает основание предполагать, что в этих условиях существенную роль играют ионы серебра, переходящие в раствор или адсорбированные на поверхности кристаллов.

Более детально изучен фотолиз и радиолиз водных растворов тиоцианатов.

Доглиотти и Хейон [7] изучали импульсный фотолиз водных растворов тиоцианата калия. УФ-облучение растворов (10^{-4} M) приводило к образованию промежуточного короткоживущего ион-радикала дитиоциана, состав которого соответствует формуле $(\text{SCN})_2^-$. Этот ион-радикал имеет оптическое поглощение в области 350–650 нм с $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ нм}$ и коэффициентом экстинкции $\epsilon_{\text{max}} = 7 \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$, что вызывает окрашивание растворов в красный цвет.

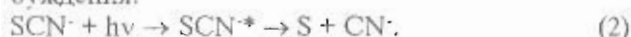
При концентрации тиоцианата калия $3\text{--}5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ заметно помутнение раствора вследствие выделения серы. В $10^{-3}\text{--}10^{-2} \text{ M}$ растворах образование серы маскировало присутствие промежуточного продукта и появлялся запах сероводорода.

Промежуточный продукт не образуется, если на пути светового пучка устанавливали фильтр из 20%-ного раствора уксусной кислоты с границей поглощения 237 нм. Тиоцианат-ионы поглощают свет приблизительно до 270 нм. Край полосы переноса заряда от тиоцианат-иона к раствору находится при $\lambda < 230 \text{ нм}$. На основании этих фактов сделан вывод, что промежуточный продукт возникает при облучении в полосе переноса заряда:



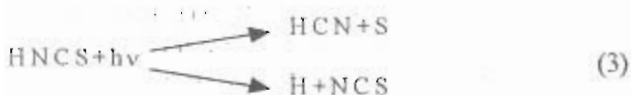
Полученный по реакции (1) тиоцианат-радикал взаимодействует с тиоцианат-ионом, образуя нон-радикал $(SCN)_2^-$. Продукты распада нон-радикала установлены не были.

Поскольку образование серы и сероводорода происходило независимо от наличия в пучке света фильтра из уксусной кислоты, то авторы работы [7] предположили второй путь распада тиоцианат-иона, который не должен ограничиваться зоной переноса заряда, и происходит путем возбуждения:



Количественное определение цианид-ионов при фотолизе водных растворов тиоцианата калия выполнили Лурна и Трейнис [8]. Они установили, что наряду с элементной серой и цианид-ионами при фотолизе образуется небольшое количество сульфат-ионов. Поскольку эти ионы не образуются в растворах, свободных от воздуха, то надо полагать, что сульфат-ионы являются вторичным продуктом, возникающим в процессе взаимодействия первичных продуктов фотолиза с кислородом воздуха.

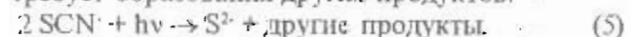
То, что тиоцианат-ион распадается фотолитически по двум основным путям, подтверждает фотодиссоциация ($\lambda \geq 190$ нм) тиоциановодорода в газовой фазе [9]. Методом импульсного фотолиза в изотермических условиях при большом избытке аргона или азота по спектрам поглощения показано, что первичной стадией фотолиза тиоцианата водорода являются процессы



Отрыв атомной серы наблюдался также при облучении УФ-светом (254 нм) различных изотиоцианатов $RNCS$, где R – метил, этил, пропил, n-бутил, трет-бутил, аллил [10]:



Отметим, что отщепление серы от тиоцианат-ионов в неорганических тиоцианатах в соответствии с материальным и электронным балансами требует образования других продуктов:



Эти продукты должны представлять собой результаты превращений остатков тиоцианат-ионов при отщеплении от них сульфидной серы, нести на себе суммарный нулевой заряд и суммарно включать в себя серу, углерод и азот в соотношении 1:2:2.

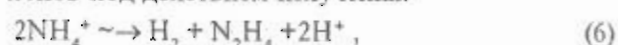
В присутствии влаги и кислорода тиоцианаты аммония, калия и их растворы с концентрацией примерно не ниже 1,5 М разлагаются на дневном свете с образованием полимерного ярко окрашенного желтого продукта [11], который нерастворим в обычных растворителях. Исследование желтого продукта показало, что главными его компо-

нентами являются углерод, азот и сера в равном соотношении и что в него входят водород и кислород в переменных соотношениях. Другие продукты фотолиза не были исследованы.

Радиационно-химические превращения тиоцианатов в водных растворах существенно зависят от концентрации растворенного вещества [12]. В разбавленных растворах можно пренебречь непосредственным взаимодействием ионизирующего излучения с растворенными веществами вследствие их низкой концентрации. Вода – основной компонент разбавленных растворов – первоначально поглощает всю энергию излучения. В этих растворах продукты разложения растворенного вещества являются результатом косвенного действия ионизирующего излучения на растворенное вещество. Они образуются в результате взаимодействия растворенного вещества с радикальными продуктами радиолиза воды. В концентрированных растворах доля энергии, поглощаемой растворенными веществами, значительна, вследствие чего появляются продукты радиолиза, образующиеся в результате прямого действия излучения на растворенное вещество. В радиационной химии к концентрированным водным растворам обычно относят растворы с концентрацией растворенного вещества, равной 1 М и более.

При фотолизе веществ в твердой фазе не может быть косвенного действия излучения, которое наблюдается в разбавленных водных растворах, поэтому обсудим результаты исследований по радиолизу концентрированных водных растворов.

Изучение влияния концентрации тиоцианата аммония на радиационные выходы серы, водорода и гидросульфат-ионов при альфа- и гамма-радиолизе солянокислых растворов [13] показало, что в растворах с концентрацией тиоцианата аммония свыше 1 М имеет место прямое разложение ионов под действием излучения:



Концентрационная граница прямого разложения тиоцианата аммония установлена из зависимости выхода водорода от концентрации тиоцианата аммония в облучаемом растворе. Для разбавленных растворов с увеличением концентрации тиоцианата аммония до 1 М наблюдается снижение выхода водорода, что обусловлено собственными процессами радиолиза воды. Дальнейшее увеличение концентрации тиоцианата аммония от 1 М до 3 М приводит к увеличению выхода водорода, что объясняется процессом прямого разложения ионов аммония под действием излучения.

Прямое действие излучения на тиоцианат-ион, как и при фотолизе, приводит к его разложению с отщеплением элементной серы и образованием цианид-иона.

Гидросульфат-ионы, по мнению авторов работы [13], являются продуктом многостадийных превращений нон-радикала $(SCN)_2$, получаемого в процессе косвенного действия излучения на тиоцианат-ион.

В определенной степени к рассматриваемому вопросу имеет отношение работа [14], в которой изучено радиационно-химическое превращение тиоцианатов калия и аммония в этаноле под действием γ -лучей Со-60 в зависимости от мощности дозы, природы насыщающего газа, концентрации раствора. Установлено, что продуктами радиолиза спиртовых растворов с концентрацией тиоцианатов 0,001–0,1 М являются сульфаты и цианиды соответствующих катионов, которые выделяются в виде белого творожистого осадка из-за нерастворимости в спирте. В атмосфере воздуха в незначительном количестве образуется органический тиоцианат. В атмосфере инертного газа (азот) разложение тиоцианатов и окисление продуктов разложения тиоцианатов почти не происходит, но, в отличие от спиртового раствора тиоцианата калия, в растворе тиоцианата аммония органический тиоцианат образуется в значительном количестве. Согласно полученным данным предположено, что радиационно-химическое превращение тиоцианатов протекает с участием возбужденных и других продуктов радиолиза этилового спирта.

На основании проведенного анализа можно сделать следующие выводы:

1. В результате действия света и прямого действия излучения на водные растворы тиоцианатов калия и аммония в них образуются первичные продукты разложения тиоцианат-иона: элементная сера, цианид-ион и тиоцианат-радикал SCN , который образует с тиоцианат-ионом нон-радикал $(SCN)_2$. Поскольку эти первичные продукты образуются при непосредственном воздействии све-

та и излучения на тиоцианат-ион, то они могут наблюдаться и при фотолизе тиоцианатов в твердой фазе.

2. В качестве вторичных продуктов фотолиза и радиолиза водных растворов тиоцианата калия найдены сульфидная и сульфатная сера. Сульфатная сера образуется только в присутствии кислорода, видимо, в результате окисления серы или сульфид-иона. Сульфидная сера в виде сульфида серебра установлена при радиолизе твердого тиоцианата серебра. Нет оснований для исключения сульфидной и сульфатной серы из возможных продуктов фотолиза тиоцианатов в твердой фазе.

3. Полимерный ярко окрашенный желтый продукт, полученный при исследовании действия дневного света на концентрированные водные растворы тиоцианатов аммония и калия, по-видимому, является продуктом превращений тиоцианат-радикала SCN или нон-радикала $(SCN)_2$. В этих превращениях, возможно, принимают участие вода и другие первичные и промежуточные продукты фотолиза. Очевидно, превращение указанных радикалов имеет место и при фотолизе тиоцианатов в твердой фазе, однако состав конечных продуктов этих процессов может быть иным, чем при фотолизе в растворах.

4. Образование металла, установленное при фотолизе и радиолизе твердого тиоцианата серебра, вполне допустимо и при фотолизе других твердых тиоцианатов.

5. Выполнение требований материального и электронного баланса при образовании продуктов фотолиза неорганических тиоцианатов может способствовать открытию еще неустановленных продуктов фотолиза тиоцианатов, представляющих собой результат превращений остатков тиоцианат-ионов при отщеплении от них сульфидной серы.

Литература

1. Свиридов В.В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск: Высшая школа, 1964. 392 с.
2. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 3 / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1986. С. 853.
3. Свиридов В.В. Влияние химической природы катиона на фото- и радиационно-химические процессы в ионных кристаллах // Фотохимические и радиационно-химические процессы в водных растворах и твердых телах / Под ред. В.В. Свиридова и Г.А. Шагисултановой. Минск: Изд-во БГУ, 1970. С. 20.
4. Кунцевич Н.И., Свиридов В.В., Шевченко Г.П. О сенсбилизации окисью цинка фотолиза роданида и оксалата серебра // Гетерогенные химические реакции / Под ред. М.М. Павлюченко. Минск: Наука и техника, 1965. С. 162–160.
5. Пушкарева Т.М. Фотолиз и радиолиз твердых солей серебра и их водных растворов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1973.
6. Свиридов В.В., Пушкарева Т.М., Браницкий Г.А. О радиолизе оксалата, сульфата и роданида серебра. // Изв. Томск. политехн. ин-та. 1970. Т. 251. С. 86–93.
7. Dogliotti L., Hayon E. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 5. P. 1800–1807.
8. Luria M., Treinin A. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 1. P. 305–308.
9. Boxall C.R., Simons J.P. // J. Photochem. 1973. V. 1. № 5. P. 363–369.
10. Jahn Rudolf, Schmidt Ulrich. // Monatsh. Chem. 1978. B. 109. № 1. P. 161–164.
11. Levenson G.I.P. // J. Photogr. Sci. 1972. V. 20. № 6. P. 231–237.
12. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 178–261.
13. Владимиров М.В., Куликов И.А. // Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. № 5. С. 432–436.
14. Иванецкая Л.В., Нанобашвили Е.М., Ляшенко С.В. // Сообщ. АН ГрузССР. 1968. Т. 50. № 2. С. 367–372.