

Л.П. Ерёмин

ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ФОТОЛИЗА ТИОЦИАНАТОВ МЕДИ (I) И АММОНИЯ

Томский государственный педагогический университет

При облучении таблеток тиоцианата аммония УФ-светом было замечено, что подложки, на которых они находятся, покрываются желтым налетом. Этот факт указывает на то, что при фотолизе этого соединения образуются летучие продукты.

Для выяснения природы летучих соединений, образующихся при фотолизе неорганических тиоцианатов, был изучен состав газообразных продуктов фотолиза тиоцианатов меди (I) и аммония в вакууме [1, 2].

Газообразные продукты фотолиза тиоцианатов анализировали на масс-спектрометре омега-типа ИПДО-1.

Образцы тиоцианатов в виде спиртовой суспензии наносили на стеклянные подложки, сушили на воздухе и помещали в ячейку с кварцевым окном, которую откачивали до остаточного давления порядка 10^{-7} Торр. Образцы выдерживали в вакууме в течение недели. Облучали УФ-светом через кварцевое окно. Перед регистрацией масс-спектров продуктов фотолиза записывали спектр

остаточных газов. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2.

В масс-спектре газообразных продуктов фотолиза тиоцианата меди (I) (рис. 1) наблюдаются пики с массовыми числами m/z , равными 28; 44 и примерно 60. С учетом исходного тиоцианата меди (I) наиболее вероятно, что пик в масс-спектре с примерным массовым числом 60 соответствует иону SCN^+ ($m/z=58$), а пики с массовыми числами 28 и 44 - ионам N_2^+ и CS^+ . Соотношение ионных токов для массовых чисел 28 и 44 за вычетом остаточных газов составляет 1:2.

Наблюдаемые пики и их соотношение в масс-спектре газообразных продуктов тиоцианата меди (I) позволяют сделать вывод о том, что радикал SCN^{\bullet} , получаемый в этом соединении в процессе непосредственной ионизации УФ-излучением тиоцианат-иона



выделяется в вакууме в виде газообразного тиоциана. Тиоциан при ионизации электронным пучком в масс-спектрометре, вероятно, раскалыва-

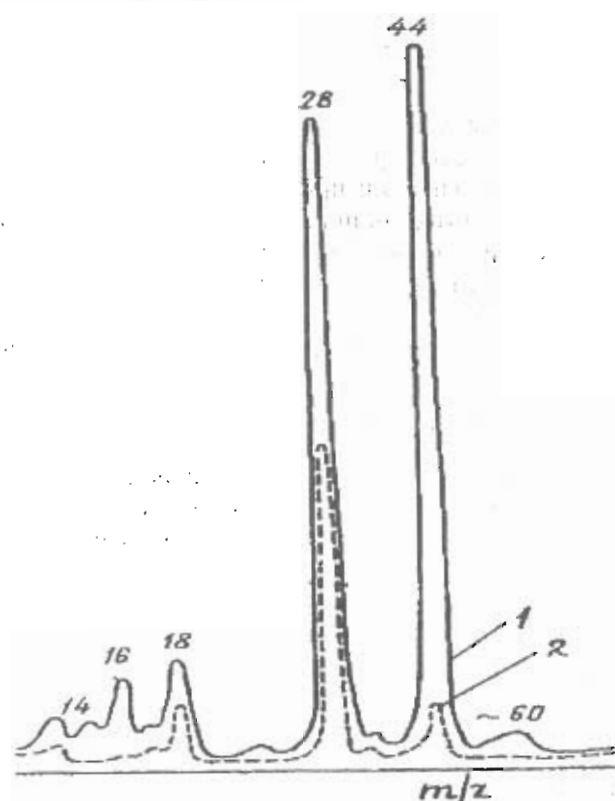


Рис. 1. Масс-спектры газообразных продуктов фотолиза тиоцианата меди (I) - 1 и остаточных газов - 2

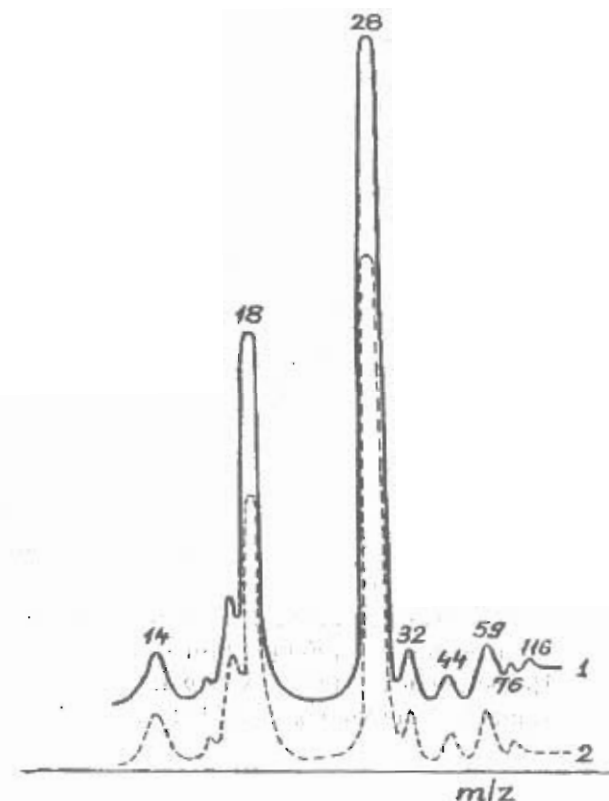


Рис. 2. Масс-спектры газообразных продуктов фотолиза тиоцианата аммония - 1 и остаточных газов - 2

стес на CS и атом азота, а атомы азота рекомбинируют.

Из материального баланса предполагаемых процессов следует, что если в масс-спектрометре разрушается радикал SCN° , то продукты его распада N_2^+ и CS^+ должны образовываться в соотношении 1:2. Это подтверждается экспериментальным соотношением ионных токов для массовых чисел 28 и 44. Следовательно, при фотолизе тиоцианата меди (I) газообразным продуктом фотолиза является тиоциан.

Условия вакуума обуславливают высокую степень выделения тиоциана из облучаемого вещества. Это уменьшает вероятность вторичных процессов в матрице тиоцианата меди (I) с участием радикала SCN° . Видимо, по этой причине в твердом остатке тиоцианата меди (I) качественный анализ не показал сульфидной серы, которая образуется при фотолизе на воздухе [3]. В ИК-спектре остатка не обнаруживается широкая полоса в области 1100-1400 cm^{-1} , приписываемая полимеру в фотолизированном на воздухе тиоцианате меди (I) [4].

С учетом того, что газообразным продуктом фотолиза тиоцианата меди (I) является тиоциан, а в твердом остатке не обнаружена сульфидная сера и полимер, можно считать, что процесс фотолиза этого вещества в вакууме сопровождается образованием элементной меди:



Масс-спектр газов, полученных при анализе продуктов фотолиза тиоцианата аммония (рис. 2) несколько отличается от масс-спектра газообразных продуктов фотолиза тиоцианата меди (I). В нем, наряду с пиками с массовыми числами 28 и 44, наблюдаются пики с массовыми числами 32, 59, 76 и 116.

Пики с массовыми числами 28 и 44, как и в предыдущем случае, были отнесены соответственно к ионам N_2^+ и CS^+ , которые в принципе могут быть продуктами распада фрагмента SCN° . Наличие в масс-спектре пика с массовым числом 116 дает основание приписать его иону $(SCN)_2^+$.

Интерпретация пиков с массовыми числами 28, 44 и 116 позволяет считать, что и при фотолизе тиоцианата аммония летучим продуктом фотолиза является тиоциан, который, являясь радикалом, в обычных условиях существует в виде дитиоциана. Дитиоциан неустойчив и легко полимеризуется, образуя твердый продукт $(SCN)_x$ [5]. Очевидно, этот полимер осаждается в виде желтого налета при фотолизе таблеток тиоцианата аммония.

Учитывая определенную летучесть тиоцианата аммония, пик с массовым числом 76 нами отнесен к его иону, а пик с массовым числом 59 приписан $HNCS^+$.

Автор выражает благодарность А.П. Ильину и В.А. Лукьяновой за выполнение экспериментальной части работы и участие в обсуждении результатов экспериментов.

Литература

1. Ильин А.П. Термолиз и фотолиз роданидов меди и бессеребряный фотографический процесс на основе роданида меди (I): Дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1979. 194 с.
2. Лукьянова В.А. Фотолиз тиоцианатов аммония, бария и олова меди (II): Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: ИХ и ХТ, 1990. 189 с.
3. Ерёмин Л.П., Ильин А.П., Сивцов В.П. // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1981. Т. 26. № 5. С. 384-386.
4. Ерёмин Л.П., Ильин А.П. // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1978. Т. 23. № 4. С. 293-295.
5. Голуб А.М., Кёлер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. Киев: Вища школа, 1981. С. 161.