

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

И. В. Дудихина, Е. А. Исаева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. Б. Егоров

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, ivd17@tpu.ru

Фотохимическому разложению водных растворов, содержащих тиосульфат-ион ($S_2O_3^{2-}$) посвящено немало работ, но, несмотря на это, данный процесс все еще недостаточно изучен. Его исследование представляет интерес для систем фотогенерирующих водород [1], а также как сульфидирующий реагент, в присутствии которого при

УФ-облучении происходит образование нанокolloидных сульфидов металлов, обладающих размерными эффектами, что позволяет их использовать в фотокатализе, оптоэлектронике и медицине [2].

В данной работе мы исследовали продукты фотораспада водных растворов $Na_2S_2O_3$ и условия их образования. Для изучения фотолиза водных растворов $Na_2S_2O_3$ в качестве источников УФ-излучения использовали эксилампы KrBr, KrCl и XeBr. Облучение приводит к образованию в растворе бледно-желтой взвеси. При использовании эксилампы KrCl ($\lambda_{\max} = 222$ нм) в облученном растворе регистрируется наибольшая концентрация продуктов фотолиза. Поэтому в дальнейших исследованиях УФ-облучение водных растворов, содержащих $Na_2S_2O_3$, осуществляли с использованием этой лампы.

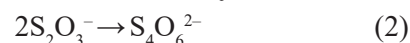
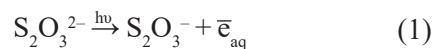
Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Evolution 600 в 1 см кварцевой кювете. Электронный спектр поглощения $S_2O_3^{2-}$ содержит три типа полос поглощения. Поглощение в диапазоне 240 нм (полоса А), полоса с максимумом при 215 нм (полоса В) и полоса при <200 нм (полоса С).

При УФ-облучении растворов $Na_2S_2O_3$ с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л полоса В полностью исчезает, а при фотолизе растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в спектрах появляется поглощение в области 300 нм, которое с увеличением времени фотолиза нарастает. Пик поглощения при этом постепенно смещается до 350 нм.

С использованием н-гексана из фотолита была экстрагирована элементная сера (S). Это позволило сделать вывод, что образующимся при фотолизе твердофазным продуктом, поглощающим в области от 300 до 350 нм, является золь, содержащий S. Также обнаружено, что об-

разование золя S в инертной среде не происходит. Это указывает, что кислород является участником фотохимического процесса, но его роль пока не известна и ее еще предстоит выяснить. Однако, уже очевидно, что кислород важен для образования коллоидной серы.

Исследование ИК-спектров $Na_2S_2O_3$ до и после фотолиза осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Анализ полученных спектров показал, что в процессе фотолиза в растворе образуются и накапливаются тетраионат-ионы ($S_4O_6^{2-}$). Их образование, по всей видимости, происходит по реакциям, предложенным в работе [3]:



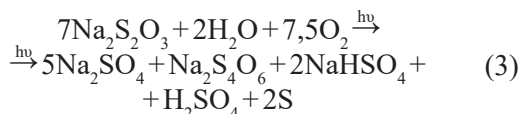
Растворение хлорида кальция в растворе $Na_2S_2O_3$ после УФ-облучения приводит к образованию сульфата кальция, что свидетельствует об образовании сульфат-ионов ($S_2O_3^{2-}$) в процессе фотолиза $Na_2S_2O_3$.

Измерения pH раствора при фотолизе водных растворов $Na_2S_2O_3$ осуществляли на иономере inoLab pH 740 с использованием комбинированного электрода Sentix 81. Исследования показали, что при УФ-облучении в растворе происходит образование ионов водорода (H^+) и появление золя S связано с подкислением раствора.

Для определения значения pH, при котором начинается фоторазложение $Na_2S_2O_3$ с образованием золя S, были приготовлены растворы $Na_2S_2O_3$ с различными значениями pH. Для этого использовали фосфатные буферные растворы со значениями pH от 4,8 до 8. Исследование показало, что разложение $Na_2S_2O_3$ начинается при pH ниже 6 и с уменьшением pH исходного раствора $Na_2S_2O_3$ количество образующегося золя S в фотолизированном растворе $Na_2S_2O_3$ возрастает.

Таким образом продуктами фотолиза $Na_2S_2O_3$ являются H^+ , $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} и коллоидная S, образующаяся при pH меньше 6. Фотолиз

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в водных растворах можно представить общей схемой:



Список литературы

1. Borgarello E., Desilvestro J., Grätzel M., Pelizzetti E. // *Helv. Chim. Acta.*, 1983. – V. 66. – P. 1827–1834.
2. Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра. – М.: Физматлит, 2018. – 428 с.
3. Sperling R., Treinin A. // *J. Phys. Chem.*, 1964. – V. 68. – № 4. – P. 897–903.
4. Steudel R., Gobel T., Holdt G. // *Z. Naturforsch.*, 1988. – 43b. – P. 203–218.

ИЗУЧЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II) С N-ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

К. П. Духовников

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой «Химия и химическая технология» О. Г. Шакирова

Комсомольский-на-Амуре государственный университет
681013, Россия, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, hiht@knastu.ru

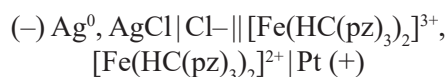
Электрохимию комплексов начали изучать лишь в последнее десятилетие и, оказалось, что они обладают достаточно большим значением коэффициента Зеебека S_e (~1–2 мВ•К⁻¹, т. е. примерно в 5–10 раз выше, чем у термоэлектрических материалов на основе полупроводников), что делает их весьма перспективными материалами – кандидатами для применения в качестве термоэлектрехимических ячеек (TECs).

В некоторых комплексах железа (II) наблюдается явление изменения спинового состояния под воздействием внешних условий (изменение температуры, давления, облучение светом и др.). При изменении мультиплетности центрального атома металла в комплексе изменяются все основные молекулярные параметры соединения: расстояния металл – лиганд, валентные углы, структура электронных уровней, колебательные частоты. Следовательно, при помощи химического дизайна соединений можно добиться увеличения термоэлектрехимического показателя качества TECs.

Цель работы – электрохимическое исследование гальванических элементов на основе солей и комплексов 3d-металлов и расчет термодинамических параметров протекающей в них химической реакции.

Также сделано предположение, что в условиях фотолиза формируется коллоидная S, которая может быть аналогом золя Раффо, состоящим в основном из полимерной серы и полиотионовых кислот [4].

В данной работе был собран гальванический элемент, согласно схеме:



Собранный гальванический элемент выдерживали в термостате при нагревании/охлаждении в течение 30 мин и измеряли его электродвижущую силу (ЭДС). Затем, нагрев/охлаждение прекращали и при изменении температуры на 2 °С вновь измеряли ЭДС. Потенциометрические исследования в интервале температур от 20 до 90 °С выявили прямолинейную зависимость ЭДС гальванических элементов на основе изучаемых комплексов от температуры (рисунок 1).

Измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и ее температурного коэффициента позволяют определить ряд важнейших термодинамических характеристик химической реакции, протекающей в гальваническом элементе: ΔH , ΔS и коэффициент Зеебека.

Для окислительно-восстановительной ионной пары электролита $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]$ найдены высокие значения $S_e = 0,9\text{--}1,7$ мВ•К⁻¹ в зависимости от внешнесферного аниона.

Авторы работы [1] сообщают, что выходная мощность установки с использованием подоб-