

In work are presented a comparative researches of phases-formation and electron properties of ITO materials received in various solid-phase synthesis conditions. Is shown, that optimal by a way of materials reception with high free carriers concentration, is hydrolytic way with hydrochloric solutions using.

УДК 541.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА КОМПЛЕКСНОГО ТИОСУЛЬФАТА СВИНЦА С ДОБАВКОЙ И БЕЗ ДОБАВКИ ТИОМОЧЕВИНЫ

Н.Б. Егоров, Л.П. Ерёмин, В.Ф. Усов

Томский политехнический университет

На основании данных рентгенофазового анализа, ИК-, УФ-спектроскопии установлено, что прямое почернение в светочувствительной системе на основе комплексного тиосульфата свинца обусловлено образованием фотолитического сульфида свинца.

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 прежде всего влияния света на их простые соединения. Меньше внимания уделялось исследованию сложных соединений. Если фотолиз простых соединений, например галогенидов тяжелых металлов, приводит к образованию металла и галогена, то фотолиз сложных соединений сопровождается образованием большого числа продуктов фотолиза. Интересным, с этой точки зрения, представляется комплексный тиосульфат свинца, предложенный в качестве светочувствительной основы фотографического материала[1].

Состав последнего 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.

Облучение водных растворов комплексного тиосульфата свинца ультрафиолетовым светом приводит к образованию осадка темного цвета. Материал обладает относительно высокой светочувствительностью во влажном состоянии, что позволяет получить фотографическое изображение прямого почернения а реальном масштабе времени. Добавка тиомочевина повышает квантовый выход разложения светочувствительного соединения в 1,5 раза.

С целью выяснения природы видимого изображения, влияния на него добавки тиомочевина выполнен рентгенофазовый анализ (РФА) и ИК-спектроскопия осадков, получаемых при фотолизе водных растворов комплексного тиосульфата свинца. Методом спектрофотометрии идентифицирован продукт, экстрагируемый из осадка n -гексаном.

Растворы комплексного тиосульфата свинца получали смешением 1М растворов нитрата свинца и тиосульфата натрия в объемном соотношении 1:4. Тиомочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ вводили добавлением ее 1М раствора в мольном соотношении 1:3 к ионам свинца. Для облучения растворы помещали в чашки Петри толщиной слоя около 1см и облучали в течение одного часа. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу БУВ, в которой около 85% мощности излучения приходится на линию 254 нм. Интенсивность потока лампы, определенная с помощью ферроокса-

латного актинометра, была порядка $1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$. После облучения твердофазные продукты фотолиза отделяли центрифугированием. Полученные осадки отмывали последовательной обработкой от ионов свинца 1М раствором тиосульфата натрия и водой. Затем осадки высушивали. Процедуру получения осадков повторяли многократно до накопления продуктов фотолиза, достаточных для последующих анализов.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord M80 в интервале частот $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия. Рентгенограммы осадков снимали на дифрактометре ДРОН-3 со скоростью 4 град/мин ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Спектры экстрагентов, полученных многократной обработкой н-гексаном осадков без нагревания при комнатной температуре, записывали на спектрофотометре СФ-26.

Результаты РФА осадков представлены в табл.1. Полученные данные сопоставлены с литературными данными рентгенограмм сульфида свинца PbS [2] и сульфата свинца PbSO_4 [2]. Как следует из таблицы, рентгенограммы всех осадков содержат набор отражений, включающих основные рефлексы сульфида и сульфата свинца. Эти соединения образуются в продуктах фотолиза растворов комплексного тиосульфата свинца как в случае с добавкой, так и без добавки тиомочевины.

Таблица 1

Данные рентгенофазового анализа осадков, полученных при фотолизекомплексного тиосульфата свинца с добавкой и без добавки тиомочевины

Осадки, полученные				PbS [2]		PbSO ₄ [2]	
без добавки (NH ₂) ₂ CS		с добавкой (NH ₂) ₂ CS					
I,%	d,нм	I,%	d,нм	I,%	d,нм	I,%	d,нм
14,2	0,1325	14,9	0,1327	17	0,1327		
8,8	0,136	6,7	0,1357	10	0,1362		
7,4	0,1482	8,2	0,148	10	0,1484		
4,4	0,161	6	0,161			20	0,161
6,6	0,1659	8,2	1659			4	0,165
17,3	0,1714	21,6	0,1713	16	0,1714		
		30,2	0,1784			12	0,178
26,5	0,1791			35	0,1790		
14,7	0,1961	18,7	0,1954			20	0,197
19,5	0,203					40	0,202
45,6	0,2078	46,6	0,2071			100	0,206
50	0,2095	53	0,2095	57	0,2099		
16,9	0,2149	19,4	0,2151			16	0,216
15,1	0,2263	14,9	0,2269			12	0,227
61	0,274	59	0,274			32	0,275
100	0,296	100	0,2956	100	0,2969		
51	0,300	52,2	0,300			100	0,300
50,7	0,3175	52,2	0,3173			40	0,321
47,8	0,326	56	0,3255			60	0,333
53,3	0,3425	76,5	0,3425	84	0,3429		
54	0,379	56	0,3792			28	0,380
67,6	0,427	61,6	0,427			80	0,426

Данные инфракрасной спектроскопии

$PbSO_4$	PbS_2O_3	Осадок из раствора КТС пром. $Na_2S_2O_3$	Осадок из раствора КТС + тм пром. $Na_2S_2O_3$
	1160-1140 (ср.)	1150 (ср.)	1140 (ср.)
1060-970 (шир.)		990-910 (шир.)	980-910 (шир.)
	1008 (уз.)		
	665-640 (уз.)		
630-600 (уз.)		655-625 (уз.)	650 (уз.)
	560-535 (уз.)	550-530 (уз.)	530 (уз.)
		490 (уз.)	490 (уз.)

ИК-спектры осадков, полученных из растворов с добавкой и без добавки тиомочевины, принципиально мало отличаются друг от друга. В таблице 2 дано отнесение колебательных частот, найденных в ИК-спектрах исследуемых осадков, полученных из растворов с добавкой и без добавки тиомочевины. Для сопоставления в таблице приведены частоты поглощений сульфата свинца и тиосульфата свинца. Из таблицы видно, что спектр исследуемого соединения состоит из полос поглощения, характерных для сульфата и тиосульфата свинца, с небольшим смещением в низкочастотную область. Полосы 910 см^{-1} и 630 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям свободного SO_4 -иона. Полосы 1140 см^{-1} , 545 см^{-1} , 490 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям S_2O_3 -иона. О наличии сульфида свинца в осадке по его ИК-спектру сказать нельзя, так как в данном диапазоне нет характерных для него пиков поглощения.

Электронные спектры экстрагентов, полученных в н-гексане из выделенных в виде осадков продуктов фотолиза растворов комплексного тиосульфата свинца, представлены на рис. 1. Спектры имеют одинаковую форму и максимум поглощения в области 265 нм независимо от того, получены они для веществ, экстрагированных из продуктов фотолиза растворов комплексного тиосульфата без добавки или с добавкой тиомочевины (соответствующие кривые 2 и 3). Из литературных данных [3] известно, что электронный спектр поглощения элементной серы имеет максимум в области 265 нм. Сопоставление спектров веществ, полученных из продуктов фотолиза (кривые 2,3), со спектром элементной серы (кривая 1) дает основание для вывода о наличии серы в продуктах фотолиза растворов комплексного тиосульфата свинца как без добавки, так и с добавкой тиомочевины.

Таким образом, сопоставляя результаты исследований методами ИК-спектроскопии, РФА и спектрофотометрии можно сделать следующие выводы: 1) за образование видимого изображения при фотолизе комплексного тиосульфата свинца с добавкой и без

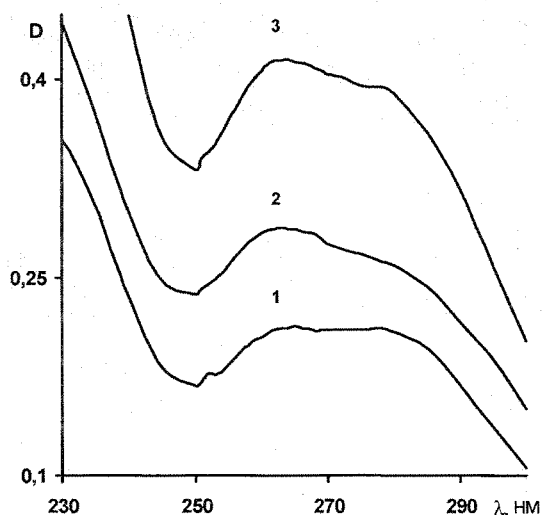


Рис.1. Электронные спектры поглощения 1-элементарная сера в н-гексане; 2, 3 - вещества экстрагированные н-гексаном из продуктов фотолиза с добавкой тиомочевины (2) и без добавки тиомочевины (3)

добавки тиомочевины отвечает сульфид свинца; 2) в осадке также присутствуют сульфат, тиосульфат свинца и элементная сера.

Литература

1. Ерёмин Л.П. Способ изготовления светочувствительного материала: А.с. 1182901 СССР// Изобретения. 1988. № 12. С. 365.
2. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физ.-мат. лит., 1961. С. 532.
3. Maurice M.J. //Analyt. Chim. Acta. 1957. V.16. P.574.

AN INVESTIGATION OF PRODUCTS OF PHOTOLYSIS COMPLEX THIOSULPHATE LEADS

N.B. Yegorov, L.P. Yeryomin, V.F. Usov

Tomsk Politechnical University

An irradiation of ultraviolet lights (254 nm) the aqueous solutions, containing thiosulphate leads, lead to formation dark of the solid products. A quantity of sediment increases with addition of thiourea to the system irradiated. An investigation of compositions visible images, influence of the dopants thiourea has been studied. The darks of the solid products was identified by the X-ray phase analysis. As a matter of record it was concluded that product so formed, probably compositions of lead sulphide.

УДК 541.14

ФОТОЛИЗ ТВЕРДОГО ТИОСУЛЬФАТА СВИНЦА

Н.Б. Егоров, Л.П. Ерёмин, В.Ф. Усов

Томский политехнический университет

Методом рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии показано, что продуктами разложения тиосульфата свинца в твердой фазе под действием УФ-излучения являются элементная сера и сульфит свинца.

Фотолиз водных растворов комплексного тиосульфата свинца протекает с образованием сульфида свинца, сульфата свинца и элементной серы [1]. Фотолиз твердого тиосульфата свинца приводит к образованию иных продуктов фотолиза. Изучение природы этих продуктов является предметом данной работы.

Малорастворимый тиосульфат свинца ($PP=4 \cdot 10^{-7}$) получали смешением 1М растворов тиосульфата натрия и нитрата свинца в эквивалентных количествах. Полученный белый творожистый осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой, спиртом и сушили в вакууме.

Для облучения исследуемый тиосульфат свинца распределяли равномерным слоем в чашке Петри и облучали. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу БУВ, в которой около 85% мощности излучения приходится на линию 254 нм.

Исследование состава получаемого тиосульфата свинца и твердофазных продуктов его фотолиза проводили с помощью элементного анализа, инфракрасных спектров, рентгенофазового анализа, спектров электронного отражения.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord M80 в интервале частот $4000-400 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия. Рентгенограммы осадков снимали на дифрактометре