

ются благоприятные условия для образования многих центров кристаллизации. Возникновение поликристаллической фазы вызывает асимметрию линий с.т.с., соответствующих $m = 1/2$ и $m = 3/2$, и приводит к отклонению спектра э.п.р. от нулевой линии со стороны слабых полей по спектру. Отметим также своеобразный характер образования поликристаллической фазы, наблюдаемый по спектрам э.п.р. после скачка ширины линий, и некоторое различие в спектрах при наложении и снятии давления. Из полученных результатов видно, что метод э.п.р. представляет богатые возможности для исследования явлений фазовых переходов и растворимости под влиянием давления. Большая наглядность и возможность контролировать микросостояния системы в любой момент процесса выгодно отличает его от других известных методов (², ³).

Эксперименты проводились при комнатной температуре на спектрометре РЭ-1301, оборудованном специальной приставкой (⁴), давление измерялось манганиновым манометром, регистрация спектров э.п.р. проводилась в установившемся режиме температур и давлений.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность Б. М. Козыреву за постоянное внимание к работе, а также И. В. Овчинникову за обсуждение результатов.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
11 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Филиппов, Л. А. Былинская и др., ДАН, 198, № 5, 1146 (1971).
² П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, М., 1935. ³ К. Свенсон, Физика высоких давлений, М., 1963. ⁴ А. И. Филиппов, Ю. В. Яблоков, Приборы и техн. эксп., № 6, 161, 1971.

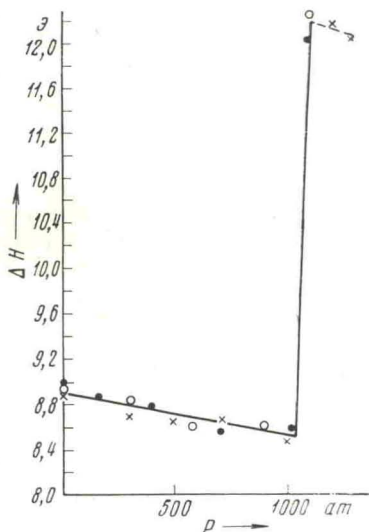


Рис. 2. Ширина линии с.т.с. ($m = -1/2$) спектра э.п.р. раствора $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле концентрации 0,003 мол/л в зависимости от давления

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ФОМИН, Г. П. БРИН, М. В. ГЕНКИН, А. К. ЛЮБИМОВА,
Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, член-корреспондент АН СССР А. А. КРАСНОВСКИЙ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ В СИСТЕМЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СЕНСИБИЛИЗАТОР — АКЦЕПТОР ЭЛЕКТРОНА

В качестве химической модели реакции фоторазложения воды при фотосинтезе была предложена система — суспензия неорганического полупроводника-фотосенсибилизатора в водном растворе, содержащем соединения с выраженными электроноакцепторными свойствами, в качестве которых использовали соединения окисного железа, *n*-бензохинон (¹⁻⁴). Установлено выделение кислорода при освещении таких систем с квантовым выходом до

1%. Стехиометрические соотношения количества восстановленного акцептора электрона, выделенного кислорода и образованных ионов водорода указывали на то, что выделяющийся при реакции кислород принадлежал молекулам воды (³).

В настоящей работе это положение доказано в прямых опытах с использованием меченой по кислороду воды (H_2O^{18}). Реакцию проводили в сосудах, представленных на рис. 1. В шар 1 заливали исследуемую суспензию, из которой через отвод 2 удаляли воздух вакуумированием до 10^{-3} мм рт. ст. с трехкратным повторением цикла замораживание — размораживание, после чего отвод запаивали. Реакционную смесь освещали либо полным спектром лампы ДРШ-1000 (10^6 эрг/см²·сек) в течение 30 мин., либо через светофильтр ЖС-10 в течение часа ($\lambda > 400$ мμ). Для анализа состава летучих компонентов над суспензией применяли масс-спектрометрический метод (масс-спектрометр МХ-1203). Образцы через отвод 3 присоединялись к входному объему масс-спектрометра. Шар 1 помещался или в жидкий азот, или в смесь ацетона с сухим льдом ($t = -40$ — -77°C). Для ввода летучих компонентов в

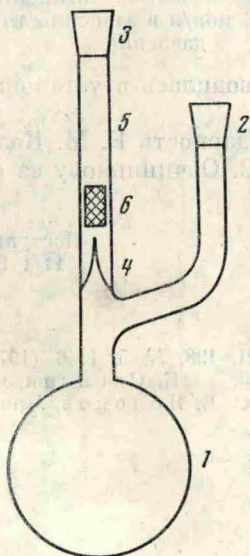


Рис. 1

масс-спектрометр игла 4 разбивалась специальным стальным бойком 6, который можно было перемещать вдоль трубки 5 с помощью магнита. В качестве акцепторов электрона применяли феррицианид калия (марки х.ч.) и парабензохинон. Последний очищали с помощью возгонки. Использовали неорганические полупроводники: окись цинка (для люминофоров), вольфрамную кислоту (марки ч.), вольфрамный ангидрид (для спектрального анализа). Навески порошка полупроводника — 500 мг на 10 мл водного раствора электронного акцептора. Концентрации феррицианида $6 \cdot 10^{-3}$ мол/л, парабензохинона ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) $9 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Для определения процентного состава тяжелоокислородной воды ее разлагали электрохимически в описанных выше сосудах, в которые дополнительно были впаяны платиновые электроды. Масс-спектрометрически исследовали состав выделяющегося кислорода. Оказалось, что соотношение $\text{O}^{16}\text{O}^{18}/\text{O}_2^{16} = 15$, отсюда $\text{H}_2\text{O}^{18}/\text{H}_2\text{O}^{16} = 7,5\%$.