

Д О К Л А Д Ы
АКАДЕМИИ НАУК СССР

1973

т. 212, № 2

A. I. Filipov

Electron Paramagnetic Resonance of Copper Diethyldithio-
carbamate Solutions in Benzene at High Pressure.

Dokl. Akad. Nauk SSSR, 212, (1973)

А. И. ФИЛИПОВ

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС РАСТВОРОВ
ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА МЕДИ В БЕНЗОЛЕ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 16 IV 1973)

Влияние давления до 1000 ат. на растворы диэтилдитиокарбамата меди $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в толуоле, пиридине и их смесях обсуждено в работе (1). В этой работе сообщается о результатах, полученных при исследовании методом э.п.р. под высоким давлением растворов $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле.

На рис. 1 приведены спектры э.п.р. растворов $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле концентраций 0,01 и 0,003 мол/л при различных величинах давлений. На рис. 1, *А* видно, что для концентрации 0,01 мол/л изотропный спектр раствора, состоящий из четырех линий с.т.с. соответственно ядерному спину $I = 3/2$ атома меди, под влиянием давления при комнатной температуре переходит в анизотропный спектр поликристаллического образца с $g_{\parallel} = 2,089 \pm 0,001$ и $g_{\perp} = 2,023 \pm 0,001$.

В области промежуточных давлений наблюдается спектр с небольшой амплитудой, представляющей собой суперпозицию изотропного спектра раствора и анизотропного спектра поликристаллической фазы. Восстановление изотропного спектра раствора при снятии давления также проходит через область суперпозиционных спектров (рис. 1, *Б*). Для концентрации 0,003 мол/л (рис. 1, *А*, *б*) практически при тех же давлениях, что и для концентрации 0,01 мол/л спектр раствора с параметрами спинового гамильтониана $\bar{g} = 2,045 \pm 0,01$ и $\bar{a} = (79,9 \pm 0,5)$ э переходит в спектр, имеющий уширенные линии с.т.с. с значительно упавшими амплитудами.

Суперпозиция со спектром поликристаллической фазы для концентрации 0,003 мол/л менее значительна, чем для концентрации 0,01 мол/л. С повышением давления линии с.т.с. раствора исчезают. При снятии давления (рис. 1, *Б*) со стороны сильных полей по спектру появляется неуширенная линия с.т.с., обязанная переходу $m = -3/2$, и хорошо виден спектр поликристаллической фазы с указанными выше параметрами. Дальнейшее восстановление спектра проходит через суперпозиционные спектры двух фаз.

На рис. 1 приведены величины давлений передающей среды (масла) в момент регистрации спектров э.п.р. Фактически в наших экспериментах при плавном изменении давления в интервале меньшем 50 ат на осциллографе наблюдался скачок ширины и амплитуды линий с.т.с. Это изменение ширины для одной линии с.т.с. ($m = -1/2$) показано на рис. 2.

Поскольку свойства растворов могут несколько отличаться от свойств растворителя (чтобы правильно судить о причинах, вызывающих переход растворенного вещества в поликристаллическую фазу), нами был проведен ряд специальных опытов, в том числе и опытов, основанных на регистрации разрыва непрерывности в движении поршня при фазовых переходах (2). Эти опыты показали, что давление порядка 1000 ат. при комнатной темпе-

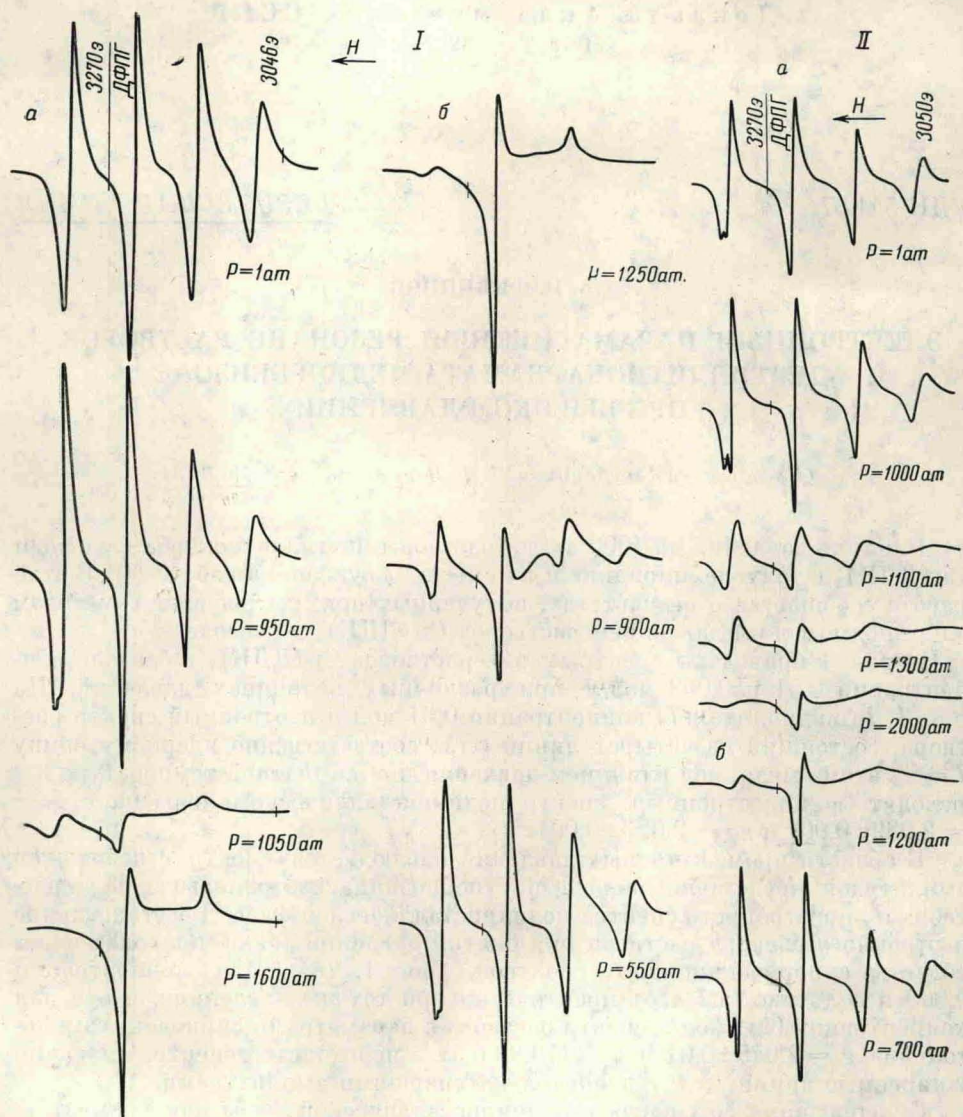


Рис. 1. Спектры э.п.р. растворов $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле при высоком давлении и концентрациях — 0,01 (I), 0,003 мол/л (II): а — повышение давления; б — снятие давления

ратуре приводит к затвердеванию и растворов и бензола. Этому моменту и соответствует скачок ширины и амплитуд линий с.т.с., так как под влиянием давления большая часть растворителя кристаллизуется, и скачком возрастает концентрация растворенной соли. Ширины линий с.т.с. принимают значения соответственно возникшей концентрации $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле ($m = -1/2$).

$[\text{Cu}(\text{ДДК})_2]$, мол/л	0,012	0,01	0,007	0,005	0,003	0,001
ΔH , э	16,5	12,4	10,9	9,5	8,8	8,5

В этот момент частицы растворенной соли оказываются настолько близки друг к другу, а броуновское движение настолько заторможено, что созда-

420029. г. Казань, ул. Сибирский тракт,
д. № 10, Казанский физико-
технический институт,
Иванов С.С.,
Юшманову А.И.

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.

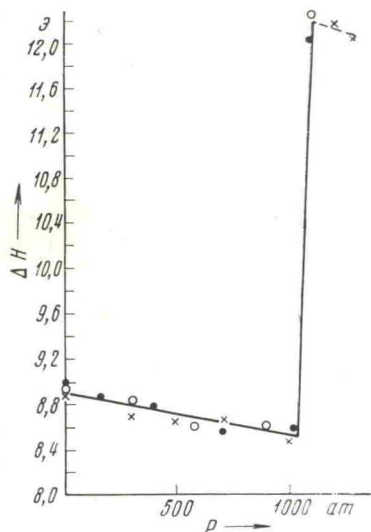


Рис. 2. Ширина линии с.т.с. ($m = -1/2$) спектра э.п.р. раствора $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле концентрации 0,003 мол/л в зависимости от давления

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).

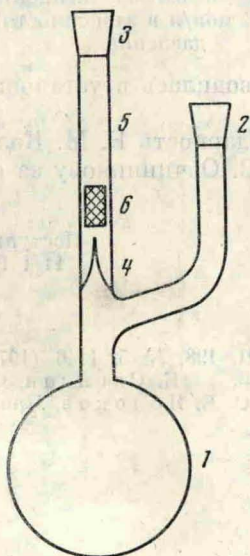


Рис. 1

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 ($t = -40 - 77^\circ C$). Для ввода летучих компонентов в 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 ($C_6H_4O_2$) $9 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Для определения процентного состава тяжелокислородной воды ее разлагали электрохимически в описанных выше сосудах, в которые дополнительно были впаяны платиновые электроды. Масс-спектрометрически исследовали состав выделяющегося кислорода. Оказалось, что соотношение $O^{16}O^{18}/O_2^{16} = 15$, отсюда $H_2O^{18}/H_2O^{16} = 7,5\%$.