

УДК 543.4+539.374+539.893

ХИМИЯ

M. G. Goni Kberg, A. A. Petrov, Dzh. N. Aneli,
М. Г. ГОНИКБЕРГ, А. А. ПЕТРОВ, ДЖ. Н. АНЕЛИ,

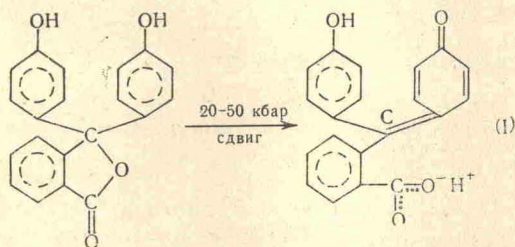
И. П. ЯКОВЛЕВ, Л. Г. ВОРОНЦОВА

I. P. Yakovlev, L. G. Vorontsova

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ИНДИКАТОРОВ
В РЕЗУЛЬТАТЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 18 VI 1965)

Недавно Ларсен и Дрикэмер ⁽¹⁾ нашли, что белый фенолфталеин становится красным, если его подвергнуть пластической деформации сдвигом при давлении 20—50 кбар. Эта окраска сохраняется при атмосферном давлении, но исчезает при растворении вещества в метиловом и этиловом спиртах и в ацетоне. И.-к. спектр красного фенолфталеина, полученного под давлением, не содержал полос поглощения при 1572 и 1356 см⁻¹, характерных для красной двунатриевой соли фенолфталеина ⁽²⁾. Авторы ⁽¹⁾ постулировали, что весьма малая доля (менее 1%) фенолфталеина в изученных условиях претерпевает химическое превращение, аналогичное вызываемому реакцией с NaOH в растворе, причем протон занимает место иона натрия:



Настоящая работа посвящена изучению изменений некоторых свойств фенолфталеина и других твердых индикаторов этого типа в результате пластической деформации сдвигом под давлением до 50 кбар. Аппаратура типа «наковален Бриджмена» ⁽³⁾, применявшаяся для приложения усилия сдвига к образцу вещества под высоким давлением, описывается нами в другом месте. Рентгенографическое исследование проводилось методом порошка в камере РКД на Си-излучении с Ni-фильтром. И.-к. спектры твердых индикаторов получались на двухлучевом спектрофотометре DS-301 в области 670—3700 см⁻¹; образцы готовились прессованием с KBr. Содержание вещества в таблетке составляло ~0,5—1,0 вес.%. Спектры э.п.р. регистрировались радиоспектрометром РЭ-1301; чувствительность прибора, при соотношении сигнал/шум, равном 2, составляла 10¹⁴ неспаренных спинов на грамм вещества.

Результаты исследования

Наиболее детально были обследованы фенолфталеин и тимолфталеин. Слабое окрашивание этих индикаторов в красный цвет наблюдается уже после приложения усилия сдвига при давлении 8 и 10 кбар соответственно. В отсутствие сдвига слабое окрашивание фенолфталеина в желтый цвет происходит при давлениях выше 20 кбар; при давлении 15 кбар без

сдвига окраска не появилась даже при увеличении продолжительности опыта до 18 час. При 50 кбар со сдвигом фенолфталеин и тимолфталеин окрашиваются в красный цвет, при 50 кбар без сдвига — в ярко-желтый цвет. Из приводимых в табл. 1 данных видно, что пять из семи исследованных индикаторов в указанных условиях претерпевают изменения окраски.

Рентгенографическое исследование образцов фенолфталеина, подвергнутых пластической деформации при различных давлениях, показало, что

Таблица 1

Влияние давления 50 кбар со сдвигом на свойства твердых индикаторов

№№ п.п.	Наименование индикатора	Окраска твердого индикатора		Разупорядочение кристаллической решетки	Уменьшение расщепления полос поглощения и-к. спектра	Интенсивность сигналов э.п.р. при 18° (число неспаренных электронов в 1 г вещества)	
		до опыта	после опыта			до опыта	после опыта
1	Фенолфталеин	белая	красная	+	+	—	10^{16} — 10^{17}
2	Тимолфталеин	белая	красная	+	+	—	10^{16} — 10^{17}
3	<i>n</i> -Ксиленолфталеин	розовая	красная	—	—	—	10^{16} — 10^{17}
4	Тетрабромфенолфталеин	белая	темно-зеленая	+	+	—	10^{16} — 10^{17}
5	Тетранитрофенолсульфофталеин	коричнево-желтая	темно-красная	—	—	10^{15}	10^{17}
6	Тимолсульфофталеин *	темно-красная	темно-красная	—	—	10^{16}	10^{16}
7	<i>n</i> -Ксиленолсульфофталеин *	сиреневая	сиреневая	—	—	10^{16}	10^{16}
8	Расплав фенолфталеина	желтая	красная	+	+	—	10^{16} — 10^{17}

* Эти индикаторы были любезно предоставлены нам проф. А. И. Шатенштейном, которому мы выражаем искреннюю благодарность.

при давлении 12—15 кбар напряжения сдвига приводят к значительному разупорядочению кристаллической решетки: на рентгенограммах образцов фенолфталеина, деформированных сдвигом при 20—50 кбар, имеется только сильно размытое диффузное кольцо в области углов 8—13°, в отличие от четких дифракционных колец на рентгенограмме исходного индикатора. Аналогичная диффузная рентгенографическая картина, обусловленная разупорядочением (аморфизацией) кристаллической решетки, наблюдалась нами и у образцов фенолфталеина, полученных быстрым охлаждением расплава исходного белого порошка. Тот же характер изменения кристаллической решетки наблюдался у индикаторов №№ 2 и 4 (см. табл. 1); рентгенограммы индикаторов №№ 3, 5, 6 и 7 до и после приложения давления 50 кбар со сдвигом оказались идентичными.

И-к. спектры образцов фенолфталеина, полученных при давлениях выше 15 кбар со сдвигом, обнаруживают уменьшение расщепления некоторых полос поглощения. Аналогичное уменьшение расщепления тех же полос поглощения наблюдалось нами при сравнении и-к. спектров исходного фенолфталеина и образцов затвердевшего расплава фенолфталеина. Уменьшение расщепления полос поглощения в результате приложения усилия сдвига при 50 кбар наблюдается также у индикаторов №№ 2 и 4. Спектры э.п.р. всех семи индикаторов, подвергавшихся пластической деформации при давлении 50 кбар, содержат узкие симметричные линии с *g*-фактором неспаренного электрона. Для исходных индикаторов сигнал э.п.р. был обнаружен только у трех соединений (см. табл. 1), причем для тимолсульфофталеина и *n*-ксиленолсульфофталеина приложение давления