

приведены на рис. 2. Были измерены теплоты плавления меди и серебра и значения теплоемкостей для этих веществ в обеих фазах вблизи температуры перехода; эти данные приведены в следующей таблице.

Образец	$c_{\text{ж}}$, $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$		$c_{\text{тв}}$, $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$		$Q_{\text{пл}}$, $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$	
	данные настоящей работы	литературные данные	данные настоящей работы	литературные данные	данные настоящей работы	литературные данные
Медь	0,115	0,12 [8]	0,11	0,10 [6] 0,12 [7]	53	51 [7] 53,3 [6]
Серебро	0,09	0,07 [7]	0,07	0,06 [6]	27	24,9 [7] 33,2 [6]

Рис. 2 иллюстрирует также температурную зависимость теплоемкости армко-железа в области фазового перехода второго рода. Измеренные значения теплопроводности меди в интервале температур 900—1500 К практически совпадают с данными, приведенными в [6] (рис. 3). Ошибка определения теплоемкости при использовании тигля не превышает 5—7%. Теплота плавления и теплопроводность измерены с ошибкой, лежащей в пределах 5—10%.

В заключение следует отметить, что установка и методика могут с успехом применяться для измерения теплофизических свойств диэлектриков как в твердой, так и в жидкой фазах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Юрчак Р. П., Карамышев А. Г., Орлик Е. В. Применение температурных волн для изучения фазовых переходов.—Теплофиз. высоких температур, 1978, 16, № 5, с. 966—970. [2] Филиппов Л. П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов. М.: Изд-во МГУ, 1967, 325 с. [3] Кириченко Ю. А. Измерение температуропроводности методом радиальных температурных волн в цилиндре.—Измер. техника, 1960, № 5, с. 29. [4] Вдовин Н. А. Автореф. канд. дис. Свердловск, 1978. [5] Аталла С. Р., Банчила С. Н., Дозорова И. П., Филиппов Л. П. Об измерении комплекса тепловых свойств металлов при высоких температурах методом периодического нагрева.—Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1972, 13, № 6, с. 638—643. [6] Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и др. Л.: Химия, 1974. [7] Теплофизические свойства веществ (справочник). Под ред. Н. Б. Варгафтика. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1956. [8] Справочник химика. Л.: Химия, 1971, т. 1. [9] Варченко А. А. и др. Использование электронного нагрева в модуляционном методе измерения теплоемкости.—Теплофиз. высоких температур, 1978, 16, № 4, с. 844.

Поступила в редакцию
14.02.80

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1981, Т. 22, № 4

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ НА АССОЦИАЦИЮ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

Л. В. Левшин, М. Г. Рева, Б. Д. Рыжиков, С. И. Стальмахович

(кафедра общей физики для физического факультета)

Ассоциация молекул родамина 6Ж в полярных растворителях получает заметное развитие либо при низких температурах [1], либо в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей [2, 3]. При этом

наблюдаются такие же изменения спектров поглощения, как и при ассоциации молекул родамина 6Ж в водных растворах [4]. Естественно возникает вопрос о роли воды в процессе ассоциации молекул красителей в полярных растворителях, чему и посвящено настоящее исследование. С этой целью при изучении концентрационных деформаций спектров поглощения родамина 6Ж в качестве исходного растворителя нами использовался тщательно осушенный этиловый спирт [5], в который затем добавлялись различные количества воды.

Концентрационные изменения спектров поглощения родамина 6Ж в этиловом спирте проявляются при заметном понижении температуры.

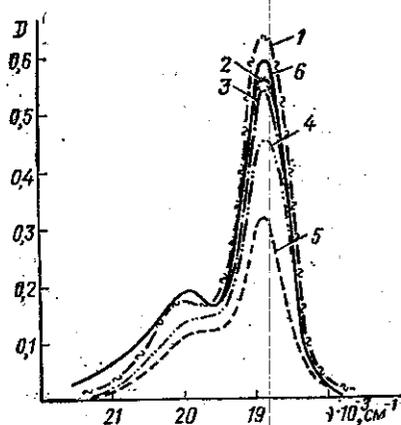
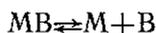


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения родамина 6Ж в осушенном этаноле от концентрации ($t = -75^\circ\text{C}$). С: 1— 10^{-5} ($l = 5$ мм), 2— 10^{-4} ($l = 500$ мкм), 3— 10^{-3} ($l = 50$ мкм), 4— 10^{-2} ($l = 5$ мкм), 5— $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($l = 1$ мкм) и 6— 10^{-2} ($l = 5$ мкм) моль/л с 0,2% воды

Из рис. 1 видно, что в этом случае при увеличении концентрации происходит общее падение поглощательной способности раствора, что характерно для молекул, объединяющихся в ассоциаты за счет дисперсионного взаимодействия [6]. Ассоциаты, объединенные водородными связями и характеризующиеся образованием нового коротковолнового максимума, начинают появляться при добавлении даже очень небольших количеств воды. Это видно из кривой 6 на рис. 1, представляющей собой спектр поглощения спиртового раствора родамина 6Ж ($C = 10^{-2}$ моль/л), но с добавкой 0,2% воды. Кривая 6 аналогична спектрам поглощения водных концентрированных растворов родамина 6Ж. Это свидетельствует о том, что в этанольных растворах даже при очень небольшом содержании воды возможно образование ассоциатов с ее участием.

В растворах полярных растворителей с небольшим содержанием воды возможно существование мономерных молекул (М) родамина 6Ж, их комплексов (МВ) с молекулами воды (В) и ассоциированных молекул красителя, объединенных водородной связью посредством молекул воды (МВМ). Из уравнений равновесия между этими комплексами



с учетом уравнения Аррениуса имеем выражения для констант равновесия K_1 и K_2 :

$$K_1 = A_1 e^{-\frac{U_1}{RT}} = \frac{C_{\text{К}} C_{\text{М}}}{C_{\text{Д}}}; \quad K_2 = A_2 e^{-\frac{U_2}{RT}} = \frac{C_{\text{М}} C_{\text{В}}}{C_{\text{К}}}, \quad (2)$$

где U_1 — энергия связи димеров красителя; U_2 — энергия связи комплексов (МВ); A_1 и A_2 — предэкспоненциальные множители. $C_{\text{К}}$, $C_{\text{М}}$, $C_{\text{Д}}$ и $C_{\text{В}}$ — концентрации МВ, мономеров, димеров и воды соответственно. Из этих уравнений можно определить:

$$C_d = \frac{1}{A_1 A_2} e^{-\frac{U_1 + U_2}{RT}} C_m^2 C_b = D C_m^2 C_b, \quad (3)$$

где

$$D = \frac{1}{A_1 A_2} e^{-\frac{U_1 + U_2}{RT}}. \quad (4)$$

Из кривой 5 на рис. 2, б, можно определить концентрацию димеров $C_d \cong 0,14 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Тогда $D \cong 2800$ л/моль². Используя эту величину, можно оценить концентрацию димеров в этанольном растворе при комнатной температуре, содержащем такое же количество родамина 6Ж и воды. В этих условиях, учитывая, что молекулы воды объединены

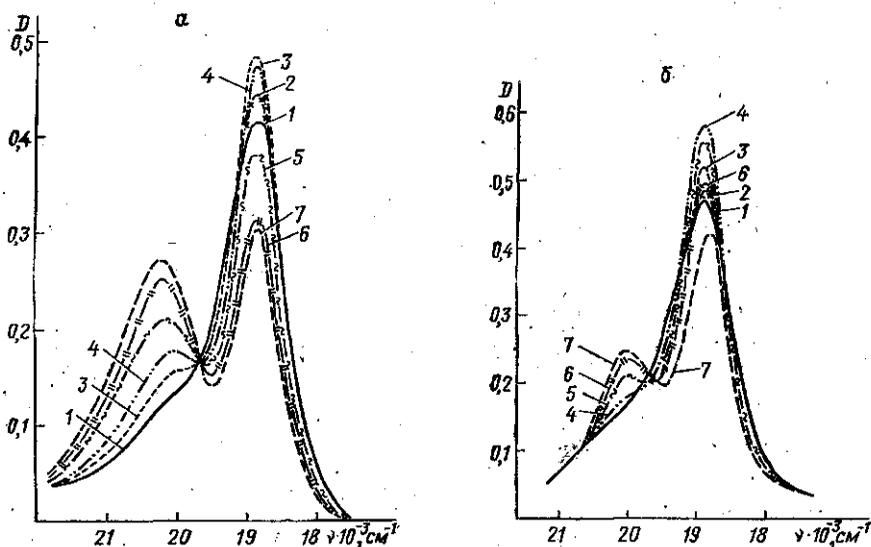


Рис. 2. Зависимость спектров поглощения родамина 6Ж ($C = 10^{-2}$ моль/л, $l = 5$ мкм) в этиловом спирте с содержанием воды 5% (а) и 0,01% (б) от температуры. t : 1 — 20°; 2 — -20°; 3 — -40°; 4 — -80°; 5 — -115°; 6 — -130°; 7 — -170°С

водородной связью, можно принять, что $U_1 + U_2 \cong 5$ ккал/моль, тогда $D \cong 1,2 \cdot 10^{-3}$ л/моль² и $C_d = 10^{-7}$ моль/л, т. е. на пять порядков меньше концентрации его мономерных молекул. Естественно, что это затрудняет экспериментальное обнаружение их в растворе.

С понижением температуры этих растворов при наличии воды имеет место преимущественное образование димеров с водородной связью, о чем свидетельствуют характерные изменения спектров поглощения (рис. 2, а). В тщательно осушенном спирте объединение молекул происходит в основном в результате дисперсионного взаимодействия. В промежуточных случаях раствор будет трехкомпонентным, содержащим помимо мономерных молекул красителя его ассоциаты обоих типов. На это указывает отсутствие изобестической точки на рис. 2, б.

Важную роль играет температурная зависимость поглощательной способности молекул родамина 6Ж. Понижение температуры раствора должно приводить к возрастанию, а происходящее при этом увеличение степени ассоциации — к уменьшению интенсивности в максимуме

длинноволновой полосы поглощения. Поэтому на начальных стадиях понижения температуры (кривые 1—4) наблюдается рост, а затем (кривая 5) уменьшение поглощательной способности его молекул. Возникающее при этом небольшое длинноволновое смещение максимума можно объяснить изменением ближайшего окружения молекул красителя вследствие флуктуаций состава ближайшего окружения молекул растворенного вещества, которое особенно сильно проявляется при малом содержании воды (рис. 2, б) и слабее — при большом (рис. 2, а).

При понижении температуры ниже точки замерзания спиртовых растворов родамина 6Ж деформации их спектров поглощения связаны не только с изменениями ближайшего окружения молекул красителя, но и с увеличением концентрации примесей, в качестве которых выступают молекулы красителя и молекулы воды при кристаллизации растворителя. Это приводит к появлению коротковолнового максимума поглощения ($\lambda = 500$ нм), характерного для димеров родамина 6Ж, образующихся посредством водородных связей. Возникновение указанного максимума при температуре замерзания растворителя происходит лишь в спирте, в котором вода присутствует в виде незначительных следов. В случае содержания воды, превышающего 0,01%, этот максимум наблюдается и при температурах выше температуры замерзания раствора. При понижении температуры твердого раствора наблюдается усиление деформаций спектров поглощения родамина 6Ж. Возрастание коротковолнового максимума поглощения (рис. 2, б, кривые 5—7) естественно связать в этом случае с температурной зависимостью поглощательной способности его димеров. Происходящее при этом уменьшение мономерной полосы поглощения родамина 6Ж (рис. 2, б, кривые 5—7), по-видимому, связано с ориентационным упорядочением взаимного расположения его молекул, входящих в состав ассоциатов дисперсионного типа. Это подтверждается также данными, приведенными в [7, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. Изучение люминесцентных свойств ассоциатов родаминовых красителей при низких температурах.— Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1973, 14, № 4, с. 441—445. [2] Левшин Л. В., Низамов Н. Люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей и их спектроскопические проявления — Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1971, 12, № 3, с. 252—256. [3] Левшин Л. В., Акбарова Д. М. Спектроскопическое изучение ассоциации родамина 6Ж в смесях четыреххлористого углерода с различными полярными растворителями.— Журн. прикл. спектроскопии, 1965, 3, вып. 5, с. 441—448. [4] Левшин В. Л., Баранова Е. Г., Деркачева Л. Д. Исследование ассоциации в концентрированных растворах красителей по спектрам абсорбции и люминесценции. В кн.: Термодинамика и строение растворов. М.: Изд. АН СССР, 1959, с. 275—285. [5] Берлин А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии. М.: Химия, 1973, с. 75. [6] Рева М. Г., Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д. Влияние взаимного расположения молекул красителей на их спектры поглощения.— Журн. прикл. спектроскопии, 1980, 33, вып. 4, с. 668—674. [7] Tipson J. Hypochromism in polynucleotides.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, p. 4785—4790. [8] Rhodes W. Hypochromism and other spectral properties of helical polynucleotides.— J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, p. 3609—3617.

Поступила в редакцию
26.02.80