

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
НА АССОЦИАЦИЮ МОЛЕКУЛ ЭОЗИНА КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

(кафедра общей физики для физического факультета)

Известно, что при введении электролитов в водные растворы ряда красителей происходит существенное изменение их оптических свойств [1—3] и прежде всего их спектров поглощения, деформации которых аналогичны наблюдаемым при увеличении концентрации раствора. При этом в обоих случаях наблюдается интенсивное тушение люминесценции.

Для объяснения указанных эффектов предполагалось, что электролиты оказывают высаливающее действие на молекулы растворенного вещества [1—4]. При добавлении электролитов сильная гидратация их ионов связывает часть молекул воды, что приводит к уменьшению объема несвязанной воды, а следовательно и к возрастанию в ней концентрации красителя, что может привести к развитию ассоциации его молекул, вызывающей деформации электронных спектров поглощения и концентрационное тушение люминесценции раствора. Такие представления в общих чертах достаточно хорошо объясняют наблюдаемые изменения оптических свойств красителей при добавлении к ним электролитов. Однако в данной схеме не учитывается сольватация ионов самого красителя, которая может оказывать существенное влияние на механизм процесса ассоциации. Влияние будет наиболее сильным, если ассоциируют не окрашенные ионы красителя, а его ионные пары, состоящие из противоположно заряженных окрашенных и неокрашенных ионов. Представления о том, что ассоциация происходит между ионными парами красителей, развивались в работах [5, 6]. Причем в [6] экспериментально было установлено, что в концентрированных растворах основного красителя родамина 6Ж ассоциация действительно происходит между его ионными парами. Введение электролита приводит не только к высаливанию, но и к существенному изменению концентрации ионных пар. Поэтому при рассмотрении влияния электролитов на ассоциацию молекул красителей необходим учет обоих факторов.

В настоящей работе исследовалось влияние электролитов на развитие ассоциации молекул кислотного красителя эозина калия (ЭК). Для этого была изучена зависимость электронных спектров поглощения его водных растворов от концентрации самого красителя и концентрации введенного электролита.

На рис. 1 приведены спектры поглощения водных растворов ЭК в интервале концентраций от $1,2 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ г/мл при комнатной температуре. При малых концентрациях (до $1,2 \cdot 10^{-4}$ г/мл) спектры поглощения (кривая 1, $\nu_m = 19170$ см $^{-1}$) практически не зависят от концентрации, что свидетельствует о том, что в растворе присутствуют в основном одни мономеры. При дальнейшем увеличении концентрации ЭК наблюдается уменьшение интенсивности этого максимума при

одновременном появлении и увеличении нового коротковолнового максимума $\nu_a = 19970 \text{ см}^{-1}$, кривые 3–5). Такой характер изменений спектров поглощения, очевидно, связан с ассоциацией молекул ЭК, поскольку

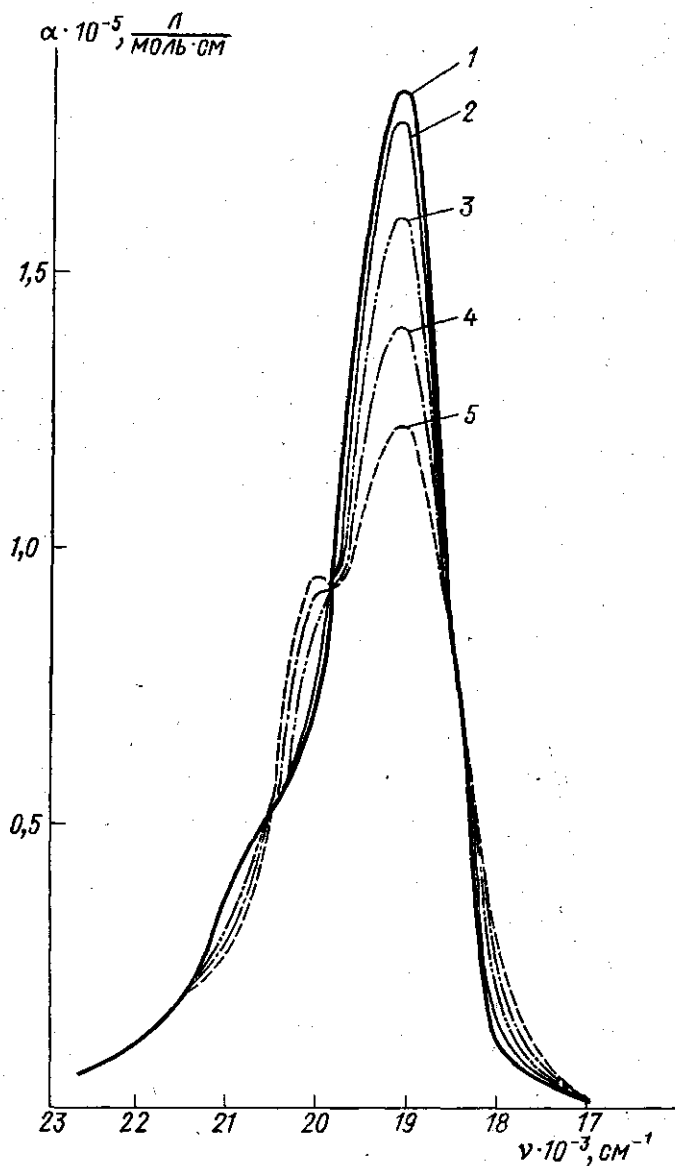
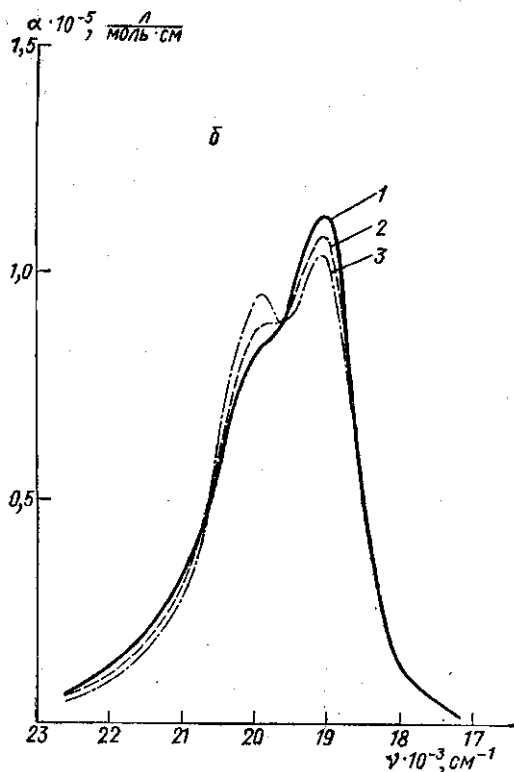
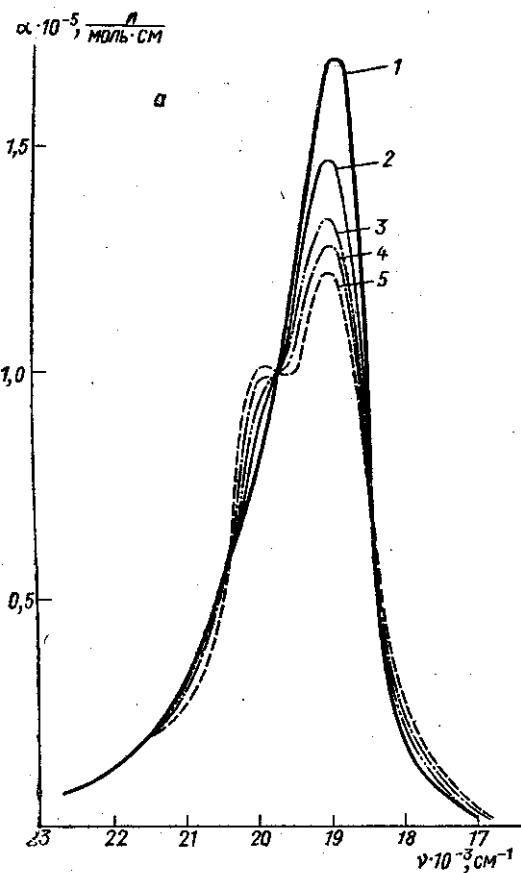


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения водного раствора ЭК при комнатной температуре от концентрации: 1 — $1,2 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-4}$; 2 — $2,4 \cdot 10^{-4}$; 3 — $1,2 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2,4 \cdot 10^{-3}$; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$ г/мл

ку форма спектров восстанавливается при нагревании концентрированных растворов. Следует отметить, что у приведенных спектров имеется изобестическая точка ($\nu = 19760 \text{ см}^{-1}$), что указывает на бинарность исследованных растворов, содержащих мономеры и ассоциаты красителя лишь одного сорта.

Далее было изучено изменение спектров поглощения водных растворов ЭК для интервала концентраций $1,2 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$ г/мл при различном содержании хлористого натрия (рис. 2, а). Из рисунка видно, что при увеличении концентрации соли от 0,2 до 1,5 моль/л происходит падение длинноволнового ($\nu_m = 19170 \text{ см}^{-1}$) и рост коротковолнового ($\nu_a = 19970 \text{ см}^{-1}$) максимумов. Эти изменения совершенно аналогичны концентрационным деформациям спектров поглощения чисто водных растворов ЭК (рис. 1). Следует отметить, что добавление NaCl в водные растворы ЭК не приводит к смещению максимумов их спектров поглощения. При этом присутствие NaCl в водных растворах ЭК оказывает неодинаковое влияние на концентрационную зависимость спектров поглощения. При малых концентрациях красителя в растворе влияние NaCl слабее, чем в концентрированных растворах.

Аналогичная картина наблюдается и при введении в водный раствор ЭК едкого натра NaOH (рис. 2, б). При добавлении NaOH увеличивается доля ассоциатов в растворе, о чем говорит рост коротковолнового максимума ($\nu_a = 19970 \text{ см}^{-1}$). Смещения максимумов также не происходит. Все это свидетельствует об усилении ассоциации молекул ЭК в присутствии NaOH. Вместе с тем введение одинакового числа молекул (0,2 моль/л) NaCl и NaOH в водный раствор ЭК оказывает различное влияние на процесс молекулярной ассоциации. Едкий



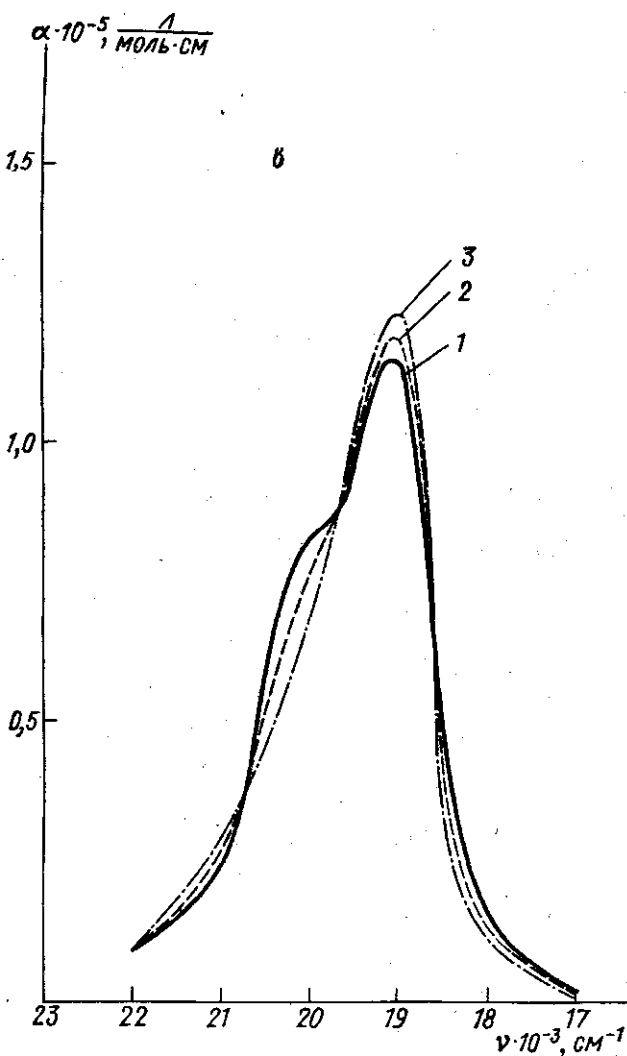


Рис. 2. Зависимость спектров поглощения водного раствора ЭК при комнатной температуре от: а) содержания NaCl: 1 — чисто водный раствор; 2 — 0,2; 3 — 0,6; 4 — 1; 5 — 1,5 моль/л ($C_{ЭК} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ г/мл); б) содержания NaOH: 1 — чисто водный раствор; 2 — 0,1; 3 — 0,2 моль/л ($C_{ЭК} = 6 \times 10^{-3}$ г/мл); в) содержания HCl: 1 — чисто водный раствор; 2 — 10^{-3} ; 3 — $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($C_{ЭК} = 6 \cdot 10^{-3}$ г/мл)

натр более интенсивно усиливает процесс ассоциации молекул ЭК по сравнению с хлористым натрием.

Иная картина наблюдается при добавлении к водному раствору ЭК небольших количеств ($\sim 10^{-3}$ моль/л) соляной кислоты. Из рис. 2, в видно, что присутствие HCl в растворе ведет к незначительному увеличению интенсивности длинноволнового $\nu_m = 19170$ см^{-1} и уменьшению интенсивности коротковолнового $\nu_a = 19970$ см^{-1} максимумов. Наблюдаемые спектральные изменения в этом случае показывают, что происходит незначительное ослабление про-

цесса ассоциации молекул красителя. Следует отметить, что при добавлении к водному раствору ЭК HCl возможны необратимые химические изменения красителя. Так, при дальнейшем увеличении содержания HCl в растворе ЭК выпадает осадок.

При нагревании растворов, содержащих электролиты, происходит восстановление спектров поглощения разбавленных растворов ЭК; это свидетельствует о том, что описанные выше изменения связаны с ассоциацией его молекул.

Приведенные результаты можно объяснить, если считать, что в водных растворах ЭК ассоциируют между собой ионные пары красителя, состоящие из разноименно заряженных ионов. В разбавленных растворах молекулы ЭК полностью диссоциированы и образование ассоциатов не происходит из-за сильного электростатического отталкивания одноименно заряженных ионов. При увеличении концентрации ЭК, а также при создании в растворе избытка катионов Na^+ путем введения электролитов NaCl и NaOH происходит смещение равновесия в сторону образования ионных пар красителя. Это порождает интенсив-

ное развитие процесса ассоциации, поскольку ионные пары обладают большим дипольным моментом. При добавлении в раствор HCl равновесие смещается в сторону образования ионов ЭК, что способствует неизменности спектров поглощения разбавленных растворов и уменьшению степени ассоциации концентрированных растворов.

Таким образом, полученные данные позволяют считать, что в водных растворах ЭК ассоциация происходит между его ионными парами, а причины, вызывающие изменение его спектров поглощения при добавлении в раствор электролита, сводятся к эффекту высаливания и изменению в нем концентрации ионных пар.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Банов А. В. Über den Einfluss der Temperatur auf die Fluoreszenzauslösung der Farbstofflösungen durch Elektrolyte.—Z. Phys. Chem., 1933, **163**, p. 172—184. [2] Банов А. В. О тушении флуоресценции растворов красящих веществ электролитами (II).—Журн. физ. химии, 1934, **5**, № 1, с. 46—51. [3] Левшин В. Л., Баранова Е. Г. Природа концентрационных эффектов в растворах родаминов.—Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, **20**, № 4, с. 424—432. [4] Perrin F. L'association moléculaire et l'optimum de fluorescence des Solutions. Influence des sels.—Compt. Rend. Acad. Sci., 1937, **192**, p. 1727—1729. [5] Семенченко В. К. Физическая теория растворов. М.—Л.: Гостехиздат, 1941, 344 с. [6] Левшин Л. В., Головина А. П., Бобровская Е. А. Спектроскопическое изучение влияния различных анионов на развитие ассоциации молекул красителя родамина 6Ж.—Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1966, № 3, с. 67—75.

Поступила в редакцию
26.12.80

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1981, Т. 22, № 6

УДК 539.163:539.211

АКТИВАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИОННОГО ВНЕДРЕНИЯ

Ю. В. Булгаков, Л. М. Савельева

(НИИЯФ)

Метод радиоизотопных индикаторов нашел широкое применение в различных областях науки и техники, в частности в машиноведении, где он используется для контроля износа деталей пар трения [1]. Важнейшей составной частью радиоизотопного метода является нанесение радиоактивных меток на исследуемые объекты. Метка не должна изменять физико-механических свойств активируемого материала, чтобы процесс износа активированных и неактивированных участков поверхности протекал с одинаковой скоростью. По этой причине оказываются малопригодными такие распространенные методы поверхностной активации, как гальванический и электронскровой. Лучшие результаты дает метод протонной активации [2], основанный на облучении исследуемых объектов протонами с энергиями порядка 10 МэВ. Под действием быстрых протонов в мишени образуются радиоактивные ядра, которые и используются в качестве индикаторов износа. Однако метод протонной активации не универсален. Он применим в основном к сплавам на основе железа. Далее, из-за большой проникающей способности протонов толщина активированного слоя составляет десятки доли миллиметра, что затрудняет использование метода при исследовании начальной стадии износа, когда толщина стираемых слоев измеряется единицами микрон. Наконец, метод связан с использованием сложной ускорительной техники, что сдерживает его широкое распространение.