

О. Г. ЗИНОВЬЕВА

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ БЕНЗОЛА
И НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ
ЖИДКОГО КИСЛОРОДА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 VII 1949)

1. Б. А. Пятницким было исследовано затухание фосфоресценции бензола и некоторых ароматических кислот при температуре жидкого кислорода (1). В настоящей статье приведены результаты исследования затухания фосфоресценции тех же веществ в различных растворителях при той же температуре и концентрации 0,005 М. Измерения интенсивности свечения производились селеновым фотоэлементом «Ланге» в соединении с зеркальным гальванометром. При измерениях свечения спиртовых растворов гальванометр был зашунтирован большим сопротивлением (2). Результаты, полученные при этих измерениях, приведены к показаниям гальванометра без шунта.

Исследуемый раствор, налитый в сосудик диаметром 6 см, погруженный в жидкий кислород и предварительно охлажденный, возбуждался светом ртутной лампы ПРК-2 мощностью 375 вт в течение 15 сек. после установившегося режима горения лампы. Лампа находилась на расстоянии 20 см от поглощающей поверхности, а фотоэлемент во время измерений был помещен на расстоянии 4 см над фосфоресцирующей поверхностью.

В качестве растворителей применялись: спирт, вода и четыреххлористый углерод.

Абсолютный алкоголь получался отстаиванием спирта с иодом и негашеной известью и многократной перегонкой (3). Вода дважды перегонялась и кипятилась. Четыреххлористый углерод применялся без очистки. При комнатной температуре растворители не флуоресцировали. При температуре жидкого кислорода спирт фосфоресцировал очень слабо по сравнению со всеми исследованными растворами, четыреххлористый углерод слабо по сравнению с большинством исследованных растворов, вода не фосфоресцировала.

2. Были исследованы растворы: бензола (рис. 1, I), бензойной кислоты (2), галловой кислоты (3), салициловой кислоты (4) и фталевой кислоты (5) в спирте (I), воде (II) и четыреххлористом углероде (III).

Результаты исследования приведены на рис. 1 и в табл. 1. Из рис. 1, на котором изображены кривые затухания фосфоресценции исследованных растворов в координатах $\lg I - t$, где I — относительная интенсивность фосфоресценции в делениях шкалы гальванометра, а t — время затухания в секундах, следует, что затухание фосфоресценции всех исследованных растворов описывается простым экспоненциальным законом $I = I_0 e^{-\alpha t}$.

Начальная интенсивность свечения I_0 и показатель затухания α приведены в табл. 1

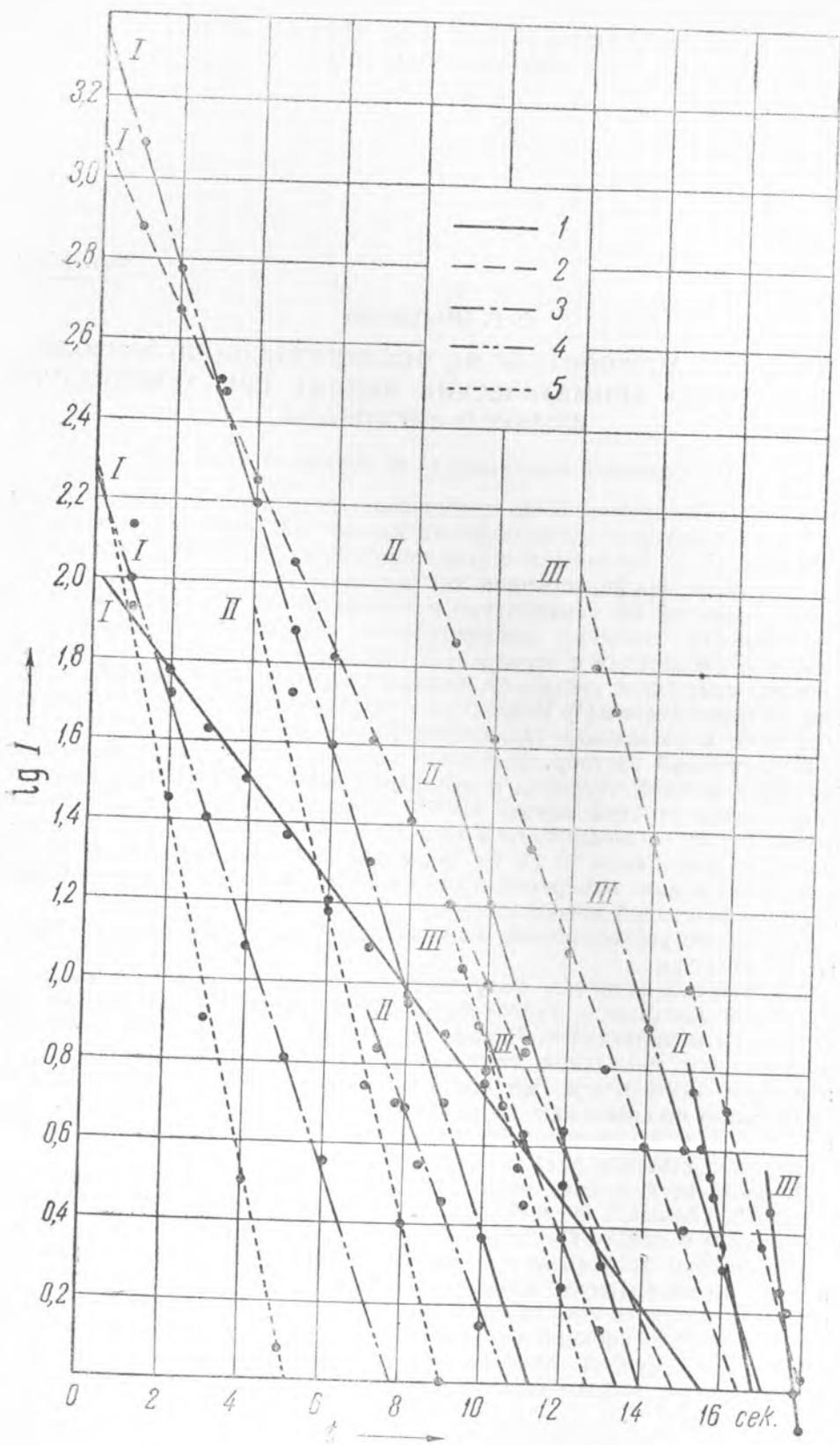
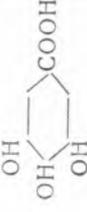
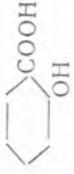
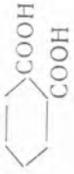


Рис. 1

Таблица 1

№№ групп кривых	Вещество	Химическая формула	Положение замещающих	Цвет свечения						Показатели затухания α			Начальные интенсивности свечения I_0 **			
				0,005 M растворов			0,005 M растворов			0,005 M растворов		0,005 M растворов		0,005 M растворов		
				в спирте	в воде	в четыреххлор. углеороде	в спирте	в воде	в четыреххлор. углеороде	в спирте	в воде	в спирте	в воде	в спирте	в воде	
				Номера кривых			Номера кривых			Номера кривых		Номера кривых		Номера кривых		
				I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
1	Бензол	C_6H_6		Светлосиневатый	Голубой	Зеленоватый	Светло-голубой	0,3	1,05	1,5	110	6,6	3,6			
2	Бензойная кислота	C_6H_5COOH		Фиолетовый	Синеватый	Синеватый	Светлофиолетовый	0,48	0,58	0,78	1 230	130	112			
3	Галловая кислота	$C_6H_2(OH)_3COOH$		Голубой	Желто-зеленый	Желто-зеленый	Голубоватозеленый	0,69	0,69	0,69*	2 450	32	16*			
4	Салициловая кислота	$C_6H_4(OH)_2COOH$		Синеватый	Зеленоватый	Светло-зеленый	Голубоватозеленый	0,68	0,63	0,56	200	9	7,4			
5	Фталевая кислота	$C_6H_4(COOH)_2$		Светлосиний	Голубой	Желто-зеленый	Желто-зеленый	1,03	0,8	0,73*	215	90	14*			

* Для галловой и фталевой кислоты исследовались насыщенные тетрахлорметановые растворы, концентрация которых меньше 0,005 M.
 ** Замороженные спиртовые растворы были всегда прозрачными, водные при заморзании становились мутными, а тетрахлорметановые молочно-белыми. Поправки на различную чувствительность фотоэлемента к различным по спектральному составу свечениям не вводились, а потому приводимые величины I_0 имеют лишь ориентировочное значение.

Следует указать на некоторую особенность в свечении спиртового и водного растворов фталевой кислоты. Как видно из рис. 1, первые точки не попадают на кривые затухания, что, очевидно, не случайно, так как первые точки одинаково отходили от всех вычерченных для этих растворов кривых затухания, количество которых равнялось 30, и измерения производились для 3 образцов фталевой кислоты, полученных из разных мест.

3. Из анализа кривых затухания рис. 1 и данных табл. 1 можно сделать следующие выводы:

1) Растворители: этиловый спирт, вода и четыреххлористый углерод не влияют на форму кривых затухания фосфоресценции исследованных веществ (у фталевой кислоты со второй секунды затухания)*. Закон затухания исследованных растворов указанных веществ остается экспоненциальным.

2) Каждый из указанных растворителей одинаково влияет на цвет свечения всех исследованных веществ. При наблюдении невооруженным глазом цвет свечения спиртовых растворов кажется сдвинутым в сторону более коротких волн по сравнению с цветом свечения веществ (1).

Цвет свечения водных растворов и в еще большей степени растворов в CCl_4 ** сдвинут в сторону более длинных волн по сравнению с цветом свечения спиртовых растворов.

3) Растворители оказывают различное влияние на показатели затухания исследованных веществ:

а) Показатели затухания 0,005M спиртовых растворов бензола и бензойной кислоты (однозамещенного производного бензола) наименьшие, водных — большие и тетрахлорметановых — самые большие для каждого из указанных веществ.

б) Показатели затухания всех исследованных 0,005M растворов галловой кислоты (многозамещенного производного бензола) одинаковы.

в) Показатели затухания 0,005M спиртовых растворов салициловой и фталевой кислоты (оргозамещенных производных бензола) наибольшие, водных — меньшие и тетрахлорметановых — самые малые для каждого из указанных веществ.

4) Каждый из исследованных растворителей оказывает одинаковое влияние на яркость свечения всех указанных веществ. Наиболее ярко светятся спиртовые растворы, менее ярко водные и наименьшую яркость свечения дают тетрахлорметановые растворы одного и того же вещества.

Выражаю благодарность Б. А. Пятницкому за предложение темы постоянный интерес к моей работе.

Поступило
25 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Пятницкий, ДАН, 57, No. 8 (1947). ² С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ. 1946, стр. 152. ³ Ф. Вейгерт, Оптические методы химии, 1933.

* Фталевая кислота имеет самую большую константу диссоциации по сравнению с остальными исследованными веществами. Возможно, что схождение первой точки с кривой затухания рис. 1 объясняется участием в свечении и молекул и ионов.

** Вероятно, изменяется распределение интенсивности в спектрах свечения.