

## ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ ПРИ ПЕРПЕНДИКУЛЯРНЫХ ПОЛЯХ

Е. Завойский

В 1936 г. Гортером [1, 2] была открыта парамагнитная абсорбция в твердых растворах при перпендикулярных полях (растворы железных и хромовых квасцов в алюминиевых квасцах). Насколько нам известно, до сих пор никто не наблюдал парамагнитную релаксацию в жидких растворах. Ниже приводится исследование парамагнитной абсорбции в жидких растворах некоторых солей марганца.

### Метод измерений

В высшей степени точный калориметрический метод измерения абсорбции, разработанный Гортером [1, 2], непригоден для веществ с хорошей электропроводностью, какими являются растворы электролитов. Объясняется это тем, что в таких веществах парамагнитные потери могут составлять ничтожную часть электрических потерь и поэтому лежать в пределах ошибок измерений.

В этой работе был использован чисто электрический метод измерения абсорбции, сводящийся к следующему: генератор высокой частоты на пентоде СО-182, с колебательным контуром в цепи первой и второй сетки, содержит в магнитном поле катушки колебательного контура исследуемый парамагнетик, а в цепи первой сетки многокаскадный усилитель тока с тепловым прибором Вестона на выходе; парамагнетик вместе с катушкой колебательного контура помещен в перпендикулярное высокочастотному постоянному полю электромагнита. При изменении последнего поля меняется парамагнитная абсорбция, а значит и ваттная нагрузка на генератор, что приводит к изменению тока сетки пентода и регистрируется указанным прибором на выходе усилителя. При малых вариациях в ваттной нагрузке на генератор, по сравнению с мощностью самого генератора, строго соблюдается линейная связь между изменением тока сетки и нагрузкой. В условиях описываемых ниже экспериментов эта линейность сохранялась всегда, так как генератор имел мощность порядка 0,1W, а парамагнитные потери не превосходили миллионных долей ватта. Наличие линейности подтвердилось строгой пропорциональностью изменений тока сетки массе данного парамагнетика. Порядок чувствительности установки был  $3 \cdot 10^{-9}$  W на деление шкалы. Подробное описание метода измерений будет дано в другой статье. Все приводимые величины абсорбций ( $\chi''$ ) выражены в относительных единицах и там, где указано, сравнимы. Все растворы готовились на дважды перегнанной воде и из химически чистых кальбаумовских солей. Весьма существенным при интерпретации результатов наших измерений является наличие остаточного поля электромагнита, равного приблизительно 10 эрстедам при всех измерениях.

### Результаты измерений

#### 1. Абсорбция в водных растворах хлористого марганца

Растворы хлористого марганца при комнатной температуре дают яркую картину подавления абсорбции магнитным полем в несколько сот эрстед. На рис. 1 кривая 2 изображает зависимость максимального значения абсорбции  $\chi_m''$  на  $1 \text{ см}^3$  в относительных единицах от концентрации  $c$  раствора, выраженной в граммах на  $1 \text{ см}^3$  раствора (при длине волны, равной 26,3 м). Кривая 1 дает

напряженность постоянного магнитного поля, полностью подавляющего абсорбцию, в функции от концентрации.

На рис. 2 представлена зависимость величины  $\chi_m''$  на один атом марганца в растворе в функции от концентрации  $c$  при той же длине волны. Эти результаты могут быть сформулированы следующим образом:

1. С увеличением концентрации раствора абсорбция увеличивается медленнее, чем число магнитных атомов в растворе.

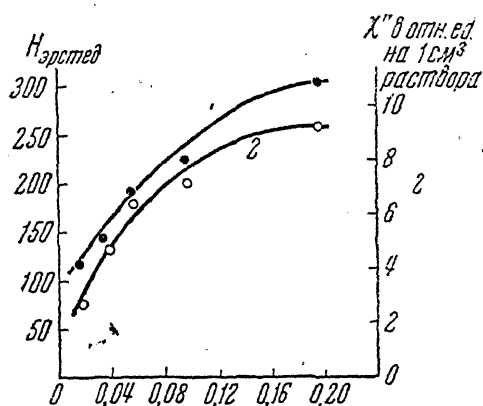


Рис. 1

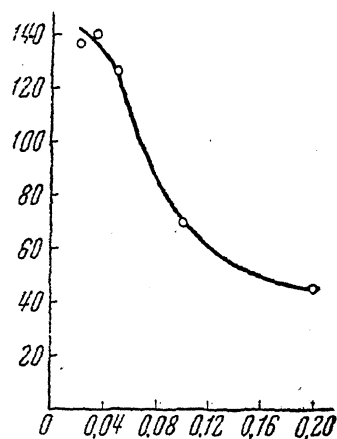


Рис. 2

2. Чем выше концентрация раствора, тем значительнее магнитные поля, полностью подавляющие абсорбцию.

3. С разведением растет абсорбция на один магнитный атом; при весьма малых концентрациях абсорбция на атом достигает максимума.

Эти выводы с небольшим дополнением будут относиться и к другим растворам солей марганца.

## 2. Абсорбция в водных растворах сернокислого марганца

На рис. 3 и 4 изображены результаты измерений для водных растворов сернокислого марганца при длине волны 25,0 м. Кривая 2 рис. 3 показывает зависимость  $\chi_m''$  в максимуме абсорбции ( $H \approx 10$  эрстед), отнесенного к 1 см<sup>3</sup>

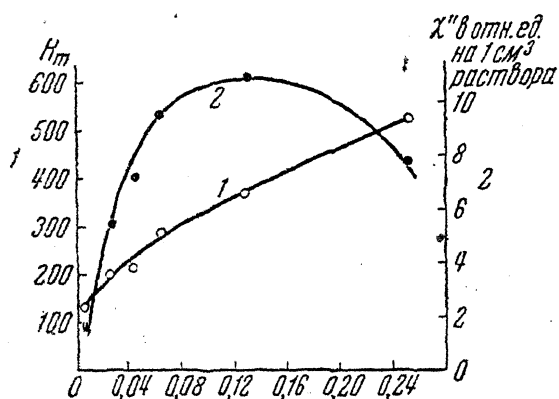


Рис. 3

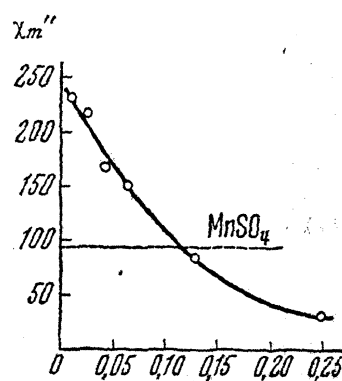


Рис. 4

раствора в относительных единицах, от концентрации  $c$ . Как видно, отличие этой кривой от соответствующей кривой для раствора хлористого марганца состоит в спадании  $\chi_m''$  в области больших концентраций.

На рис. 4 изображена аналогичная растворам хлористого марганца зависимость  $\chi_m''$  на один атом марганца. Здесь также замечается стремление  $\chi_m''$  к максимуму в области сильных разведений. Пунктирная прямая на рис. 4 изображает значение  $\chi_m''$  на один ион твердой безводной соли сернокислого марганца.

ганца. Таким образом в кристаллическом сернокислом марганце абсорбция на один ион равна абсорбции на один атом марганца в растворе концентрации  $\sim 0,115$  г/см<sup>3</sup> и приблизительно в два раза меньше, чем в сильно разведенных растворах.

На рис. 5 представлена зависимость напряженности постоянного магнитного поля  $H_{1/2}$ , наполовину подавляющего абсорбцию, от ее максимального значения в зависимости от концентрации раствора сернокислого марганца при длине волны 25,0 м. Отсюда видно, что разведение очень сильно уменьшает  $H_{1/2}$ .

### 3. Абсорбция в водных растворах сернокислого аммония марганца

Для растворов этой соли получены несколько отличные результаты, чем для двух других соединений марганца. Так, с увеличением концентрации линейно растет абсорбция на единицу объема (рис. 6, кривая 2). Так же линейно с концентрацией возрастает напряженность магнитного поля, полностью подав-

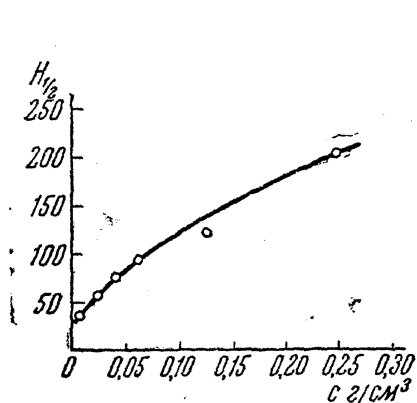


Рис. 5

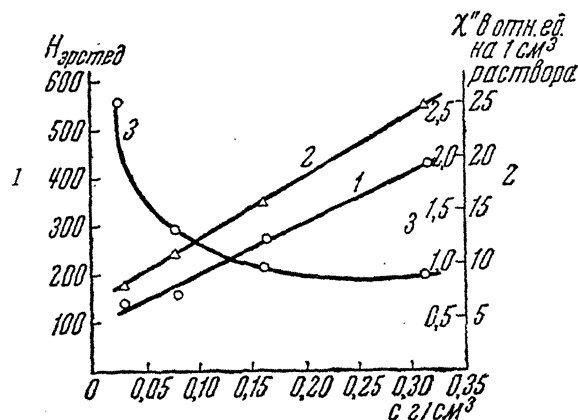


Рис. 6

ляющего абсорбцию (рис. 6, кривая 1). Но увеличение абсорбции на один атом марганца с разведением (рис. 6, кривая 3) вполне аналогично той же зависимости для первых двух солей, рассмотренных выше. Результаты измерений рис. 6 отвечают длине волны 25 м.

### 4. Сопоставление результатов измерений для разных растворов солей марганца

Казалось бы естественным ожидать уменьшение разницы в свойствах растворов разных солей марганца при увеличении разведения. Это вполне соответствовало бы гипотезе Фаленбраха [3, 4] «газообразного» состояния магнитных ионов при малых концентрациях растворов. Действительно, магнитные поля, полностью подавляющие абсорбцию в растворах разных солей, стремятся к общему пределу при малых эквивалентных концентрациях. Так, на рис. 7 изображены эти поля в функции концентрации ионов марганца, выраженной в граммах на 1 см<sup>3</sup> раствора. Здесь кривые 1, 2 и 3 относятся соответственно к растворам хлористого, сернокислого марганца и двойной соли аммония марганца при длине волны 25 м. Кривые указывают на существенную роль, которую играют анионы в концентрированных растворах, так как только их действием можно объяснить весьма различный ход кривых для растворов разных солей. Но представление о газообразном состоянии магнитных ионов становится совершенно непригодным, если рассмотреть абсорбцию на один магнитный атом в растворах с разными анионами. Так, на рис. 8 по оси абсцисс отложены эквимолекулярные концентрации марганца в граммах на 1 см<sup>3</sup> раствора, а по оси ординат — абсорбция на атом в относительных единицах, одинаковых для