

## ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

### II. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ HCl, HBr и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

З. Иофа, Б. Устинский и Ф. Эйман

Исходя из электрокапиллярных кривых и формул, выведенных в сообщении I, нами были произведены расчеты адсорбции ионов на границе раздела ртуть—концентрированные растворы кислот. Приводим результаты этих расчетов для соляной, бромистоводородной и серной кислот.

#### Соляная кислота

На рис. 1 даны электрокапиллярные кривые HCl от 0,1 до 10 N концентрации, измеренные по отношению к водородному электроду в том же растворе кислоты. Употребляемая для измерения HCl была 3 раза перегнана с высоким дефлегматором, причем последний раз

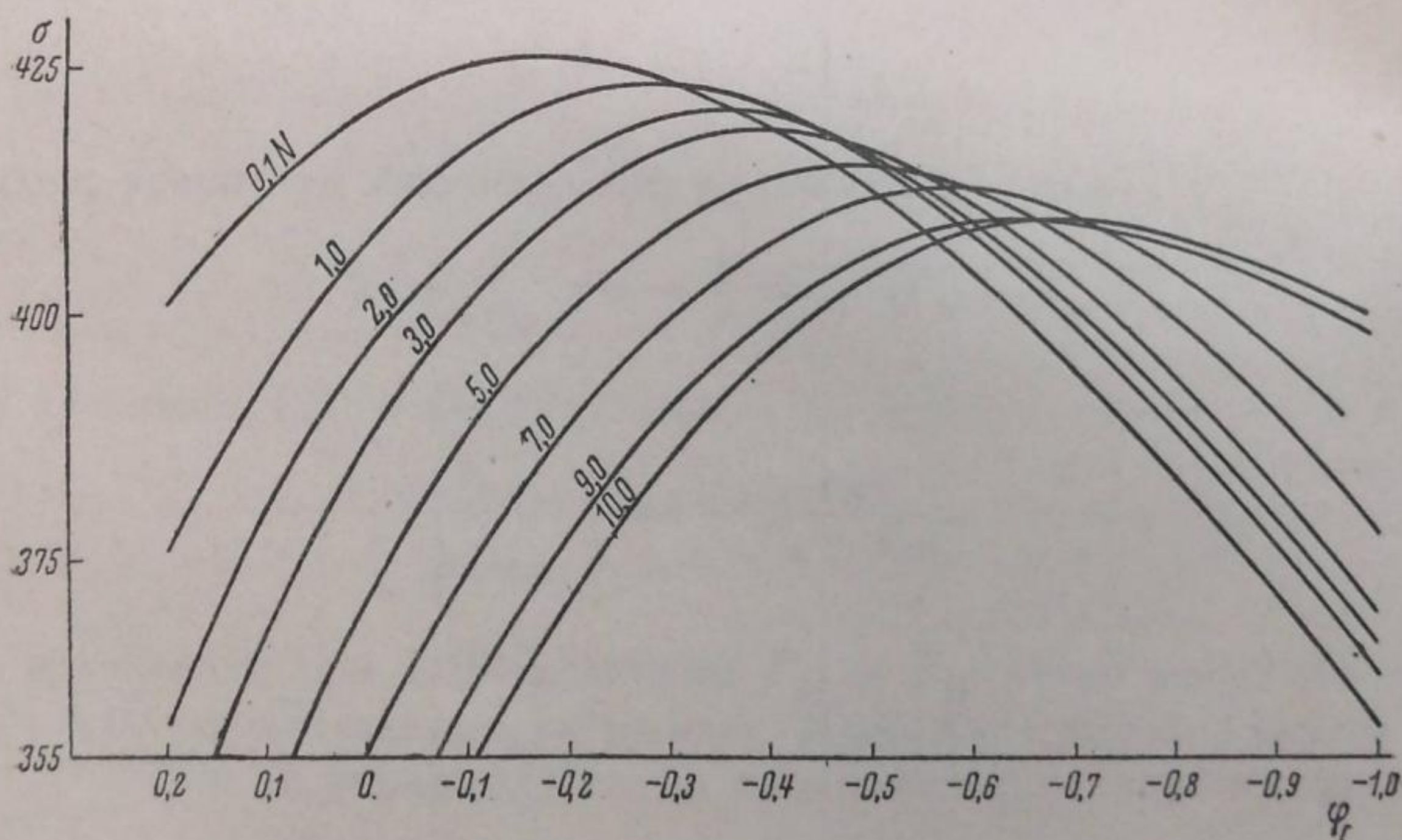


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые  $\sigma - \varphi_r$  в HCl

в токе водорода. Концентрации выше 6 N готовились насыщением постоянно кипящей кислоты хлористым водородом, получаемым действием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 2 раза перекристаллизованный и прокаленный хлористый калий.

Измерение производили в обычном электрометре Гуи, в хорошо закрытом стаканчике.

В табл. 1 приведены значения  $\sigma_{\max}$ ,  $(\varphi_{\max})_r$  и  $\varphi_{\Gamma_{Cl^-}=0}$  (т. е. потенциал, при котором адсорбция хлор-иона равна нулю) для всех измеренных концентраций.



Таблица 1

C	0,1	1	2	3	5	7	9	10 N
$(\varphi_{\max})_r$ V	-0,185	-0,293	-0,355	-0,407	-0,495	-0,595	-0,670	-0,710
$\sigma_{\max}$ дин/см	425,7	423	420,7	418,1	414,6	412	408,7	409,3
$\varphi_{\Gamma_{Cl'}=0}$ V	—	0,320	0,450	0,475	0,550	0,610	0,735	0,660

В табл. 2 и 3 приведены значения  $\Gamma_{H^+}$  и  $\Gamma_{Cl'}$ , полученные вычислением по формулам (2а) и (б) сообщения I<sup>1</sup> для потенциалов, соответствующих значениям  $\sigma = 400$  дин/см для различных интервалов концентраций на положительной и отрицательной ветви электрокапиллярной кривой. После введения значения  $d\mu_{HCl}$  уравнение (б) сообщения I получает следующий вид:

$$\left( \frac{\partial \varphi_r}{\frac{2RT}{F} \partial \ln a_{\pm}} \right)_{\sigma} = - \frac{\Gamma_{Cl'}}{\Gamma_{Cl'} - \Gamma_{H^+}},$$

где  $a_{\pm}$  — средняя активность ионов кислоты<sup>2</sup>.

Таблица 2

Катодная ветвь

C	0,1	1	2	3	5	7	9	10 N
$(\Gamma_{Cl'} - \Gamma_{H^+}) \cdot 10^{10}$ г-моль/см <sup>2</sup>	-1,05	-1,04	-1,03	-1,03	-0,98	-0,88	-0,62	-0,57
$\Gamma_{Cl'} \cdot 10^{10}$ "	-0,42	-1,51	-0,77	-0,81	-1,00	-0,95	-0,85	
$\Gamma_{H^+} \cdot 10^{10}$ "	0,63	0,53	0,26	0,17	-0,12	-0,33	-0,28	

Таблица 3

Анодная ветвь

C	0,1	1	2	3	5	7	9	10 N
$(\Gamma_{Cl'} - \Gamma_{H^+}) \cdot 10^{10}$ г-моль/см <sup>2</sup>	1,55	1,32	1,23	1,15	1,02	0,90	0,79	0,74
$\Gamma_{Cl'} \cdot 10^{10}$ "	—	2,14	2,01	1,83	1,54	1,40	1,21	
$\Gamma_{H^+} \cdot 10^{10}$ "	—	0,91	0,86	0,81	0,64	0,61	0,47	

Адсорбция аниона для проверки вычислялась также по формуле (5) по снижению (или увеличению) поверхностного натяжения для двух растворов с различной концентрацией кислоты при  $\varphi_r = \text{const}$ .

$$\Gamma_{Cl'} = - \left( \frac{\partial \sigma}{2RT \partial \ln a_{\pm}} \right)_{\varphi_r} = - \frac{\left( \frac{\Delta \sigma}{\Delta \lg a_{\pm}} \right)_{\varphi_r} \cdot 10^{-10}}{11,2} \text{ г-моль/см}^2.$$



Таблица 4

C = 3		C = 10	
$\varphi_r, V$	-0,100	-0,200	-0,300
$\Gamma_{Cl'} \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	1,98	1,54	1,05
$\Gamma_{H^+} \cdot 10^{10} \text{ "}$	0,68	0,66	0,65
$(\varphi_{\max})_r = -0,407 V$			
$\varphi_r, V$	-0,200	-0,350	-0,400
$\Gamma_{Cl'} \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	2,0	1,42	1,18
$\Gamma_{H^+} \cdot 10^{10} \text{ "}$	0,24	0,17	0,15
$(\varphi_{\max})_r = -0,710 V$			
	-0,570	-0,520	-0,400
	-0,18	0,16	0,60
	0,50	0,56	0,60
	-0,750	-0,865	-0,950
	-0,54	-0,86	-0,98
	0,42	0,38	0,36
	-0,700	-0,800	-0,880
	-0,08	-0,38	-0,58
	-0,08	-0,10	-0,17
			0,950
			-0,75
			-0,19

Таблица 5

C	0,2	1	2	2,6	3,85	5,2	5,61	5,91	7,03	7,8	8,48 N
$\sigma_{\max} \text{ дин/см}$	424	417,8	413	412	408,8	405,2	404,5	404	401,5	400,5	-
$(\varphi_{\max})_r, V$	-0,283	-0,392	-0,472	-0,497	-0,570	-0,615	(-0,624)	(-0,640)	(-0,720)	-	-
$\Gamma_{Br'} = 0 V$	-	-0,510	-0,570	-0,575	-0,650	-0,720	-	-	-0,755	-	-



Для низких концентраций на катодной ветви  $\Gamma_{\text{H}^+}$  имеет положительное значение, а  $\Gamma_{\text{Cl}^-}$  — отрицательное, как это и следовало ожидать. С увеличением концентрации на электростатическую адсорбцию накладывается общая отрицательная адсорбция ионов, так что величина  $\Gamma_{\text{H}^+}$  уменьшается, проходит через нуль и затем делается отрицательной, величина же  $\Gamma_{\text{Cl}^-}$  становится еще более отрицательной. В самых крепких растворах отрицательные значения  $\Gamma_{\text{Cl}^-}$  и  $\Gamma_{\text{H}^+}$  опять несколько спадают вследствие приближения при выбранном значении  $\sigma$  к максимуму электрокапиллярной кривой. На анодной ветви из-за сильной специфической адсорбции ионов хлора  $\Gamma_{\text{Cl}^-}$  всегда имеет положительное значение и превышает заряд поверхности, так что и  $\Gamma_{\text{H}^+}$  также является положительной. С увеличением концентрации эти величины уменьшаются. Наконец, в максимуме, как это видно из расположения электрокапиллярных кривых (рис. 1), величины  $\Gamma_{\text{H}^+}$  и  $\Gamma_{\text{Cl}^-}$  положительны, пока  $c < 9$ , проходят при этом значении концентрации через нуль и делаются отрицательными.

Переход от положительной адсорбции к отрицательной при высоких концентрациях — явление довольно обычное при адсорбции электролитов<sup>3</sup>.

Представляет еще интерес проследить изменение адсорбции каждого иона в зависимости от изменения поляризации. Для характеристики этой зависимости в табл. 4 приведены несколько вычисленных данных для  $c = 3 N$  и  $c = 10 N$ .

Как видно из табл. 4  $\Gamma_{\text{Cl}^-}$  из положительной величины на анодной ветви кривой переходит в отрицательную на катодной.

Положительная адсорбция  $\text{Cl}^-$  при этом распространяется и на значительный отрезок катодной ветви кривой, т. е.  $\Gamma_{\text{Cl}^-} > 0$  при потенциале значительно более отрицательном, чем  $\varphi_{\text{max}}$ ; исключением является лишь самая высокая  $10 N$  концентрация (см.  $\varphi_{\Gamma_{\text{Cl}^-}=0}$ , 3-ю строку табл. 1 и сравни с  $\varphi_{\text{max}}$  для каждой концентрации).

$\Gamma_{\text{H}^+}$  из-за сильной специфической адсорбции аниона, в не очень крепких растворах по всей кривой имеет положительное значение, в концентрированных же растворах становится отрицательной. Здесь получается кажущийся парадоксальным результат: катион адсорбируется положительно на восходящей ветви электрокапиллярной кривой и отрицательно — на нисходящей.

### Бромистоводородная кислота

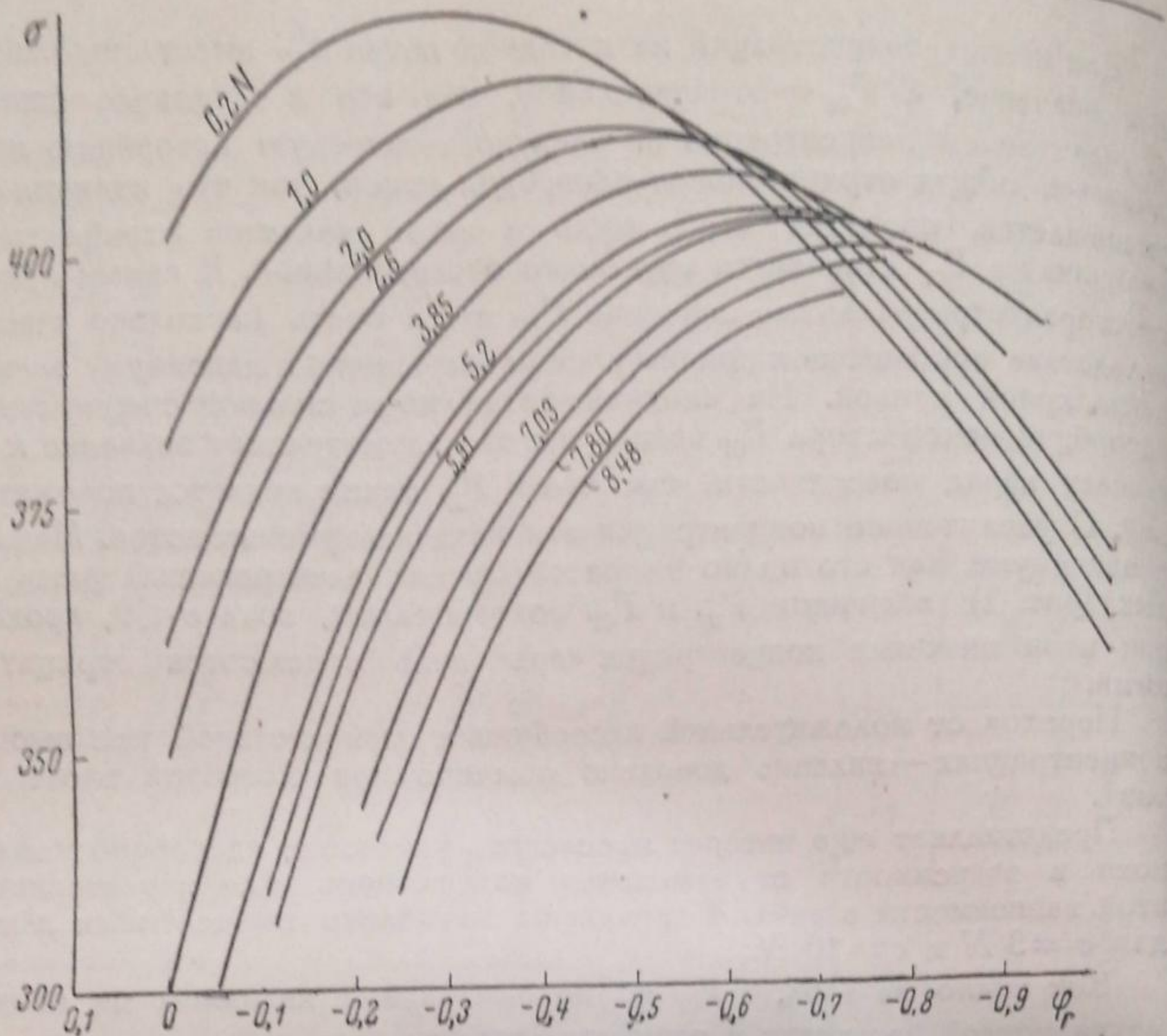
На рис. 2 даны кривые в НВг от 0,1 до 8,5  $N$  концентрации, измеренные по водородному электроду в том же растворе кислоты. Кислота, употребляемая для этих измерений, предварительно 3 раза фракционировалась в токе водорода с высоким дефлегматором.

Необходимо отметить, что в концентрированных растворах НВг удастся измерить лишь небольшую часть электрокапиллярной кривой, значительно меньшую, чем в случае НСl, при малых поляризациях из-за реакции со ртутью, а при больших — из-за выделения водорода. В растворах НВг выше 8  $N$  концентрации не удастся даже дойти до максимума электрокапиллярной кривой.

Вследствие значительной специфической адсорбции ионов Вг, как это видно из рис. 2,  $\sigma_{\text{max}}$  с увеличением концентрации НВг сильно снижается.

В табл. 5 даны значения  $\sigma_{\text{max}}$ ,  $(\varphi_{\text{max}})_{\text{H}}$  и  $\varphi_{\Gamma_{\text{H}^+}=0}$  по водородному электроду (в том же растворе).



Рис. 2. Кривые  $\sigma - \varphi_r$  в НВг

В табл. 6 и 7 даны значения  $\Gamma_H$  и  $\Gamma_{Br}$ , соответствующие  $\sigma = 395$  дин/см для различных интервалов концентраций, вычисленных из электрокапиллярных кривых с помощью тех же уравнений (2а), (5) и (6)<sup>1</sup>.

Таблица 6

Анодная ветвь

C	0,2	1,0	2,0	2,6	3,85	5,2	5,61	5,91	7,03	7,8	8,5 N
$\Gamma_{Br} \cdot 10^{10}$ г-моль/см <sup>2</sup>	2,54	2,32	2,15	2,03	1,73	1,58	1,51	1,24	1,02	0,83	0,83
$\Gamma_H \cdot 10^{10}$ "	0,82	0,79	0,77	0,93	0,83	0,76	0,78	0,60	0,50	0,4	0,4

Таблица 7

Катодная ветвь

C	0,2	1,0	2,0	2,6	3,85	5,2 N
$\Gamma_{Br} \cdot 10^{10}$ г-моль/см <sup>2</sup>	-0,33	-0,47	-0,68	-0,75	(-0,61)	(-0,61)
$\Gamma_H \cdot 10^{10}$ "	0,81	0,67	0,36	0,15	0,06	0,06

<sup>1</sup>) Коэффициенты активности кислоты для указанных в этой работе объемных концентраций вычислены интерполяционным методом из весовых по данным (из в. д. с.): Livingston, J. Am. Chem. Soc., 48, 45, 1926; H. Harned, J. Am. Chem. Soc., 51, 416, 1929; Botes a. Kirshman, J. Am. Chem. Soc., 41, 1991, 1919.



Большая специфическая адсорбция аниона  $\text{Br}'$  в особенности хорошо видна при рассмотрении табл. 6. На анодной ветви величина  $\Gamma_{\text{Br}'}$  во всех концентрациях является положительной и превышает заряд поверхности, так что и  $\Gamma_{\text{H}^+}$  значительно больше нуля. Даже в самых крепких измененных растворах приближение к максимуму приводит лишь к очень небольшому снижению этих величин.

На катодной ветви  $\Gamma_{\text{H}^+}$  имеет положительную, а  $\Gamma_{\text{Br}'}$  — отрицательную величину. В данном случае, подобно тому, как это было у  $\text{HCl}$ , с увеличением концентрации величина  $\Gamma_{\text{H}^+}$  также уменьшается и, как можно сделать заключение из данных табл. 7, также стремится перейти через нуль к отрицательным значениям.

Соответственно уменьшению на отрицательной ветви электрокапиллярной кривой величины  $\Gamma_{\text{H}^+}$  возрастает и отрицательное значение  $\Gamma_{\text{Br}'}$ .

### Серная кислота

Серная кислота по сравнению с соляной и бромистоводородной кислотой обладает значительно меньшей способностью адсорбироваться,

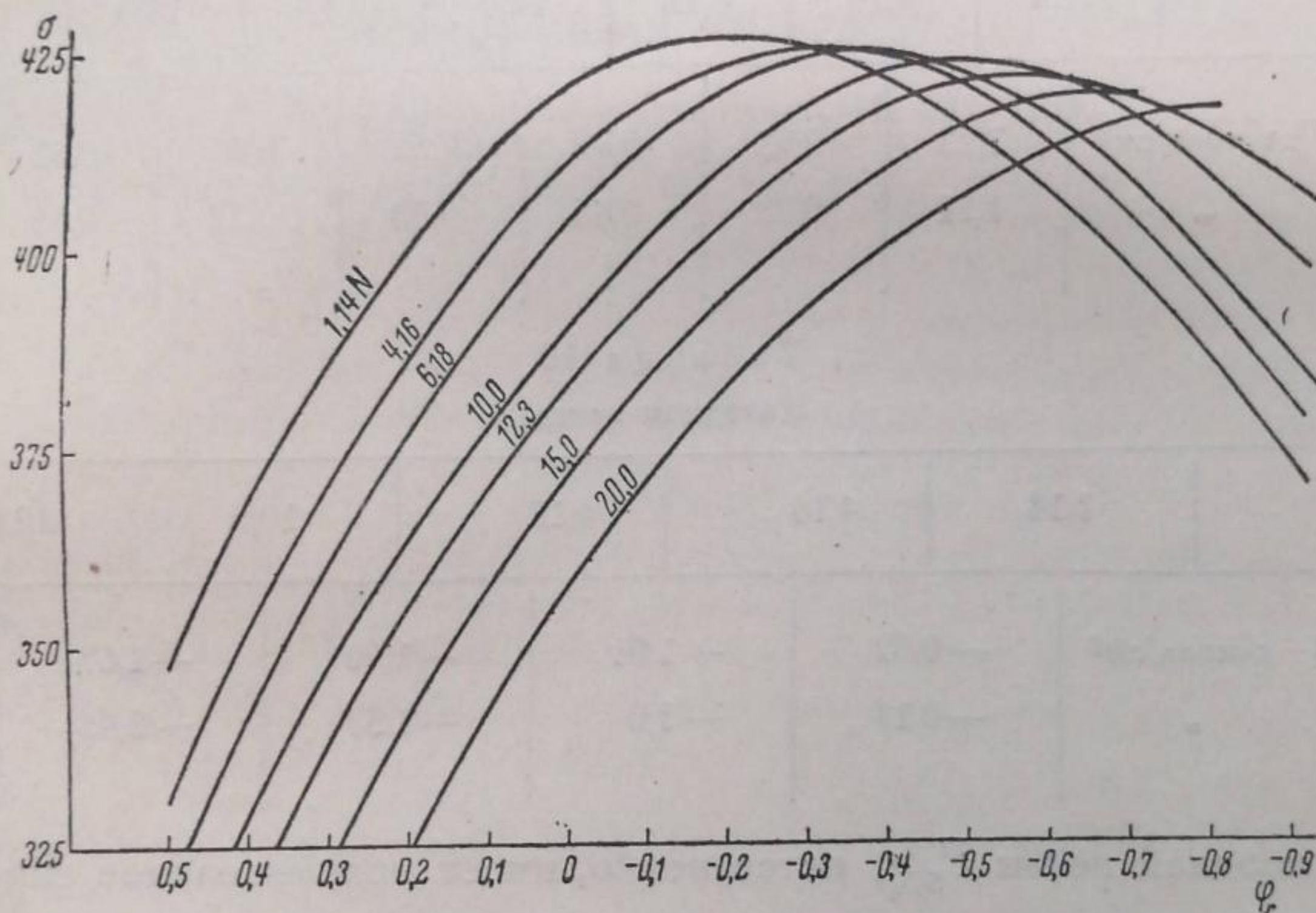


Рис. 3. Кривые  $\sigma - \varphi_r$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$

что можно видеть непосредственно из электрокапиллярных кривых, приведенных на рис. 3 (снятых также по водородному электроду в том же растворе кислоты), а также из данных табл. 8.

В табл. 9 и 10 приведены значения  $\Gamma_{\text{H}^+}$  и  $\Gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$  для потенциалов, соответствующих  $\sigma = 400$  *дин/см* для катодной и анодной ветвей и для раз-

Таблица 8

C	1,14	4,16	6,18	10	12,3	15 N
$(\varphi_{\text{max}})_r$ <i>дин/см</i>	-0,200	-0,300	-0,355	-0,480	-0,548	-0,650
$\sigma_{\text{max}}$ . . . . .	426	425	424	423	421,2	418,5



личных интервалов концентраций. Вычисление этих величин производилось при помощи выведенных в сообщении I формул (2а), (5) и (6).

Легко убедиться, что для 1—2-валентного электролита, каким является серная кислота, указанный выше вывод (при пользовании средними значениями активностей ионов<sup>1)</sup> кислоты) приводит к следующим соотношениям:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{\text{H}}} = -\frac{s}{F} = -(2\Gamma_{\text{SO}_4''} - \Gamma_{\text{H}});$$

$$\Gamma_{\text{SO}_4''} = \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \alpha_{\pm}}\right)_{\varphi_r}}{3 \cdot 2,3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293} = \frac{\left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta \ln \alpha_{\pm}}\right)_{\varphi_r}}{16,8} \cdot 10^{-10} \text{ г-моль/см}^2;$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial \varphi}{3RT \partial \ln \alpha_{\pm}}\right)_{\sigma} = -\frac{1}{F} \frac{\Gamma_{\text{SO}_4''}}{2\Gamma_{\text{SO}_4''} - \Gamma_{\text{H}}}.$$

Таблица 9

Анодная ветвь

C	1,14	4,16	6,18	10,0	12,3	15,0	20,0 N
$\Gamma_{\text{SO}_4''} \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	1,23	0,93	0,9	0,82	0,60	0,61	
$\Gamma_{\text{H}} \cdot 10^{10}$ „	1,11	0,72	0,66	0,58	0,32	0,35	

Таблица 10

Катодная ветвь

C	1,14	4,16	6,18	10,0	12,3 N
$\Gamma_{\text{SO}_4''} \cdot 10^{10} \text{ г-моль/см}^2$	-0,52	-1,01	-1,30	-1,67	
$\Gamma_{\text{H}} \cdot 10^{10}$ „	-0,14	-1,0	-1,57	-2,45	

На анодной ветви  $\Gamma_{\text{SO}_4''}$ , естественно, имеет положительное значение.

В более концентрированных растворах из-за приближения к максимуму электрокапиллярной кривой  $\Gamma_{\text{SO}_4''}$  заметно уменьшается.

Вследствие того, что в крепких растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в двойном слое находятся, повидимому, ионы  $\text{HSO}_4'$  на анодной ветви для  $\Gamma_{\text{H}}$  мы находим относительно большую величину (по сравнению с  $\Gamma_{\text{SO}_4''}$ ), чем в случае  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$ .

На катодной ветви в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , еще в большей мере, чем в растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$ , сказывается влияние общей отрицательной адсорбции ионов, так что отрицательное значение  $\Gamma_{\text{SO}_4''}$  с увеличением концентрации сильно возрастает. Параллельно этому возрастает и отрицательное значение  $\Gamma_{\text{H}}$ . Различие в адсорбционных свойствах ионов  $\text{SO}_4''$  по сравнению с  $\text{Cl}'$ - $\text{Br}'$ -ионами сказывается также в том, что сразу же после достижения  $\varphi_{\text{max}}$   $\Gamma_{\text{SO}_4''}$  становится отрицательной величиной и, как можно видеть из табл. 10, достигает значительно большего отрицательного значения, чем  $\Gamma_{\text{Cl}'}$  и  $\Gamma_{\text{Br}'}$ .

<sup>1)</sup> Активности серной кислоты взяты из данных Н. Harned и W. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 57, 27, 1935.



## Выводы

1. Измерены электрокапиллярные кривые в концентрированных растворах  $\text{HCl}$  (от 0,1 до 10  $N$ ),  $\text{HBr}$  (от 0,2 до 8,5  $N$ ) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (от 1,0 до 20  $N$ ).

2. Вычислены величины адсорбции катиона и аниона для восходящей и нисходящей ветви электрокапиллярной кривой, с помощью уравнений, выведенных для концентрированных растворов кислот в сообщении I.

3. Показан ход изменения адсорбции аниона и катиона в зависимости от изменения концентрации кислоты при  $\sigma = \text{const}$ , а также в зависимости от изменения величины поляризации ртути для каждой концентрации кислоты.

В заключение выражаем глубокую благодарность проф. А. Н. Фрумкину за предложенную тему и ценные указания, способствовавшие выполнению данной работы.

МГУ  
Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию  
9 февраля 1939 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин и З. Иофа, Журнал физич. химии, **13**, 931, 1939.
2. Randall a. Joung, J. Am. Chem. Soc., **50**, 989, 1928.
3. Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., **147**, 125, 1930.



## КАТАЛИЗ ГРЕМУЧЕГО ГАЗА НА ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С. Левина и Р. Розентретер

Изучение адсорбции электролитов на платинированном угле<sup>1-10</sup> показало, что это есть электрохимический процесс, связанный с образованием двойного электрического слоя на поверхности адсорбента. Наблюдаемая адсорбция зависит от потенциала угля, который определяется, с одной стороны, газовым зарядом, с другой стороны, концентрацией водородных ионов раствора. Относительно роли платины в этих процессах было выяснено<sup>11</sup>, что система платина — уголь — раствор функционирует как локальный элемент, причем платина сообщает свой потенциал поверхности угля.

По аналогии с адсорбционными опытами естественно было ожидать, что кинетика реакции гремучего газа в растворах электролитов также обуславливается электрохимическими свойствами платинированного угля. В пользу такого предположения говорили работы Гофмана и сотрудников<sup>12-15</sup>, посвященные катализу гремучего газа на Pt, Pd и Ir в растворах кислоты и щелочи. Этими авторами была показана полная аналогия между каталитическими и электрохимическими свойствами катализатора. Одновременно с измерением кинетики реакции они определяли потенциал катализатора против водородного электрода. Для Pt и Pd оказалось, что чем значение потенциала ближе к потенциалу водородного электрода, тем реакция течет быстрее. Во всех работах подчеркивалось также влияние, которое оказывает на течение реакции предварительная обработка катализатора кислородом или водородом, причем первая значительно ускоряла реакцию, вторая замедляла.

Изучение кинетики гремучего газа на платинированном угле ввиду ряда специфических особенностей этого катализатора, связанных, главным

образом, с его сильно развитой поверхностью, открывало перспективы более всестороннего исследования механизма этого процесса. Излагаемая ниже работа содержит ряд результатов, которые, однако, являются еще недостаточно полными и далеко не исчерпывают поставленной задачи.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты, проведенные в излагаемой работе, ограничивались только стехиометрической смесью гремучего газа. Наблюдения велись на активированном угле с 0,5% Pt в воде, растворах соляной кислоты, хлористого натрия и едкого натра. Постановка опыта

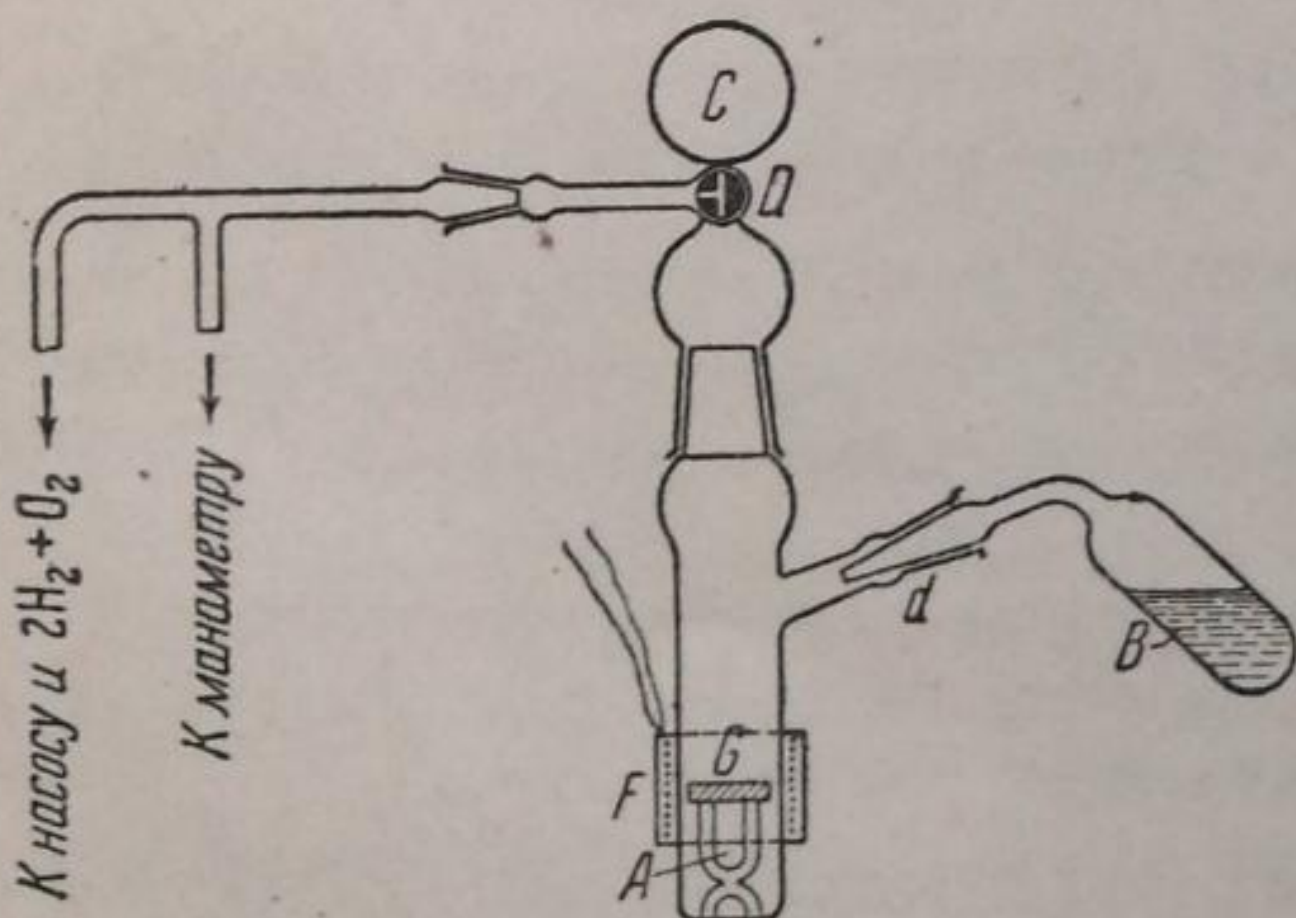


Рис. 1. Прибор для изучения кинетики реакции гремучего газа в растворах электролитов

ясна из рис. 1. В часть прибора А загружалось 0,5 г угля, в отросток В, присоединенный к прибору на шлифе *d*, наливалось 10 см<sup>3</sup> жидкости.

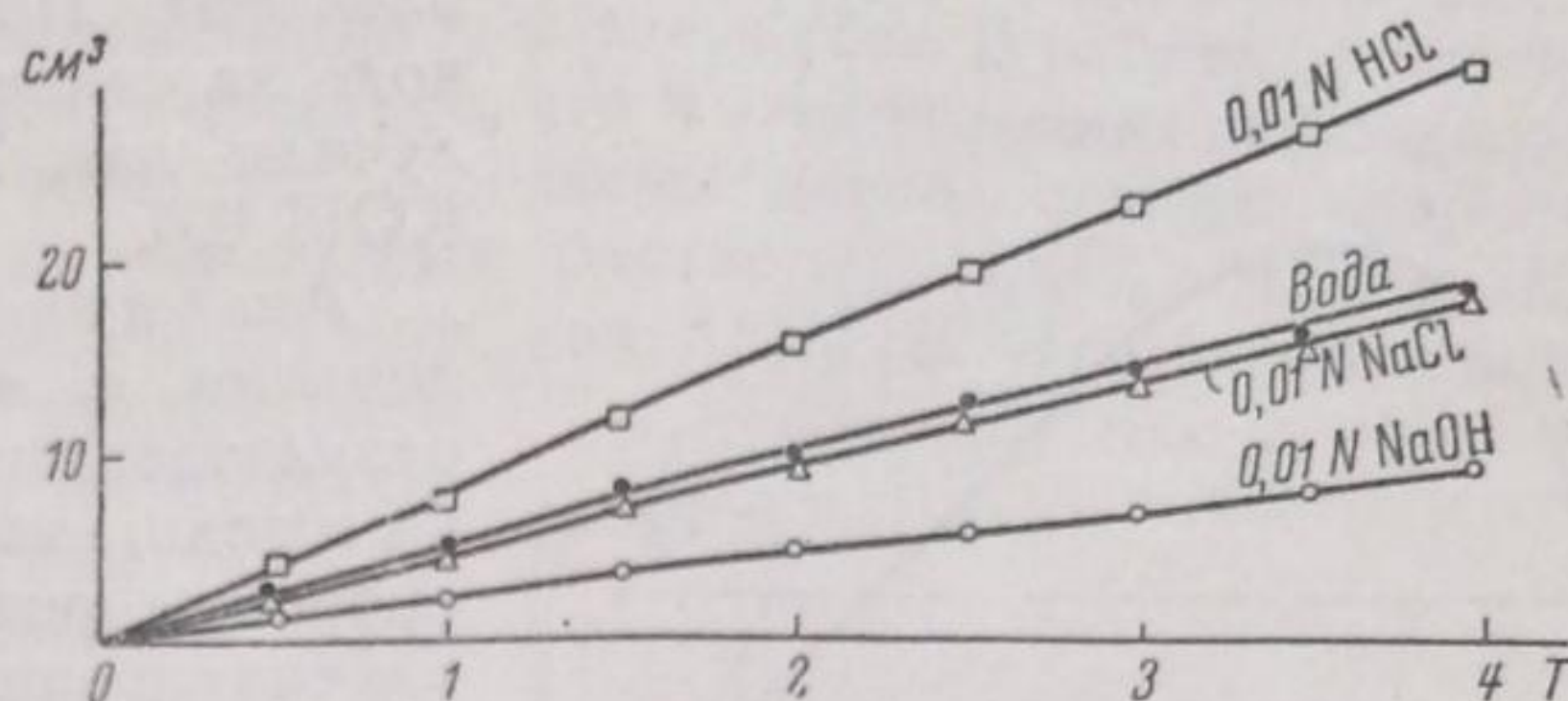
Объем шара С был заранее измерен и служил для определения объема прибора. Перед опытом вся система откачивалась масляным насосом. Затем при закрытом кране



*D* система заполнялась гремучим газом до определенного давления с таким расчетом, чтобы при присоединении прибора давление равнялось 200 мм рт. ст. После этого жидкость поворотом шлифа *d* переливалась из отрезка *B* на уголь и пускалась в ход мешалка *G*, приводимая в действие находившимся снаружи электромагнитом, который был помещен в герметически запаивную латунную коробку. Поворотом крана *D* гремучий газ попадал в прибор на уголь, ход реакции изучался по показаниям ртутного манометра. Все измерения производились в термостате.

На рис. 2 представлены результаты опытов в воде, 0,01 *N* NaCl, 0,01 *N* HCl и 0,01 *N* NaOH.

Рис. 2. По оси абсцисс отложено время в часах; по оси ординат количество прореагировавшего гремучего газа в кубических сантиметрах



Кривые, дающие зависимость количества прореагировавшего газа от времени, имеют прямолинейный характер.

Обычно реакция велась при 25°. В растворе 0,01 *N* NaCl были сделаны измерения также при 17 и 34°. В последнем случае скорость процесса возросла в 1,9 раза. Наблюдаемый температурный эффект настолько велик, что не может быть отнесен за счет увеличения скорости диффузии газа, а обуславливается характером самой реакции.

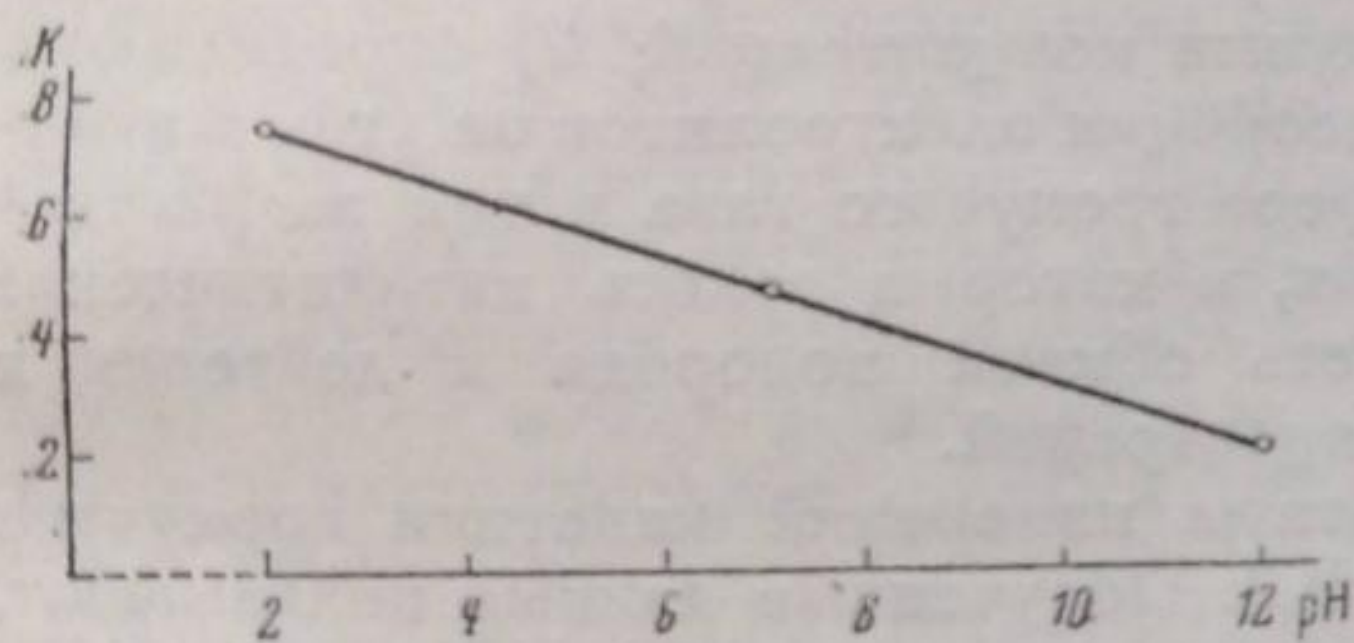
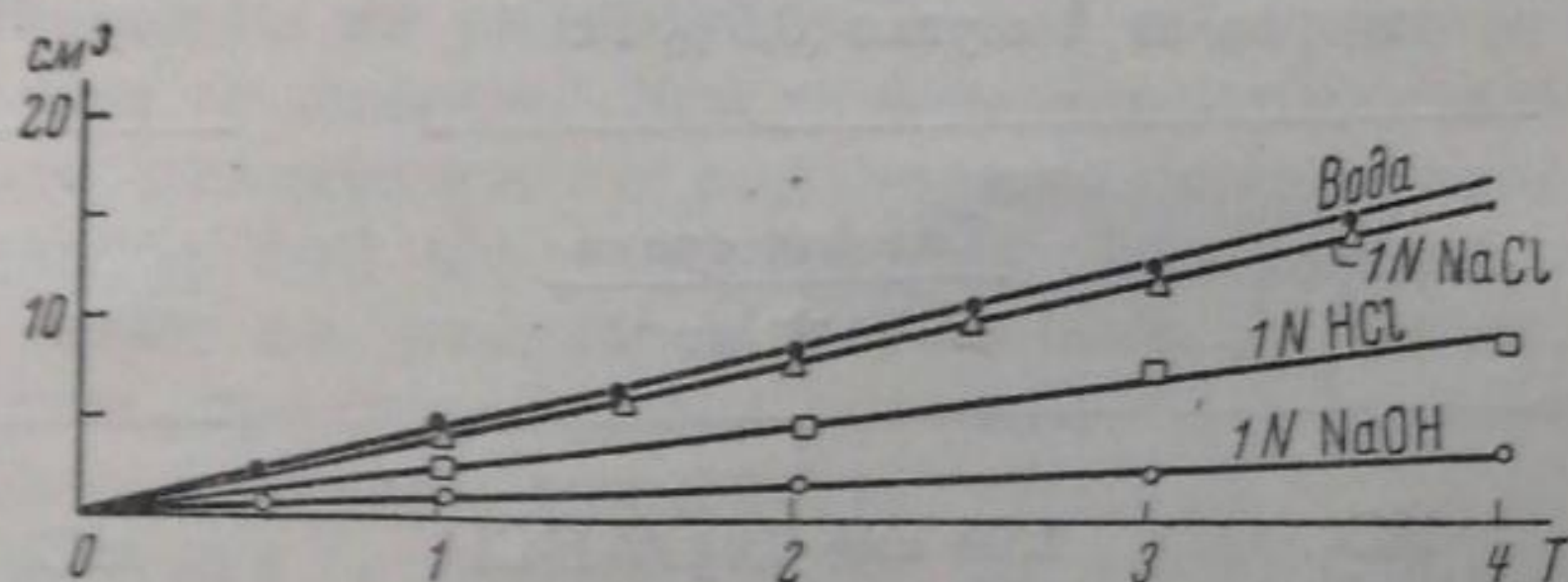


Рис. 3

При повторении реакции гремучего газа на одном и том же образце угля и в том же растворе результаты измерений воспроизводились хорошо. Опыты повторялись по 5—6 раз, и при этом уменьшение скорости реакции не имело места.

Из сопоставления результатов, приведенных на рис. 2, видна следующая зависимость скорости реакции от концентрации водородных ионов раствора. В 0,01 *N* HCl скорость реакции наибольшая; в воде и 0,01 *N* NaCl она, примерно, одинакова и ниже, чем в кислоте. Наконец, в растворе 0,01 *N* NaOH реакция течет медленнее, чем в воде. На рис. 3 представлена зависимость между pH раствора и скоростью реакции; кривая имеет прямолинейный ход.

Рис. 4. По оси абсцисс отложено время в часах, по оси ординат — количество прореагировавшего гремучего газа в см³



Полученные данные свидетельствуют о параллелизме между скоростью реакции и потенциалом, который платинированный уголь принимает в растворах электролитов. Однако, оказалось, что если измерения вести в нормальных растворах тех же электролитов, то скорость реакции оказывается максимальной в воде и NaCl, более медленной в кислоте и опять самой медленной в щелочи (рис. 4).



Таким образом, в  $1 N HCl$  реакция оказалась сильно заторможенной по сравнению с  $0,01 N HCl$ , что противоречит установленной выше зависимости.

При изучении кинетики обмена между водородом из раствора и газообразным дейтерием на платиновой черни Гориути и Поляни<sup>16</sup> нашли зависимость скорости этого процесса от природы электролитов, аналогичную найденной нами для нормальных растворов. Авторы полагали, что платиновая чернь функционировала в данном случае как водородный электрод. Приняв скорость обмена в воде за единицу, Гориути и Поляни получили для  $1 N HCl$  0,7 и для  $1/4 N KOH$  0,4.

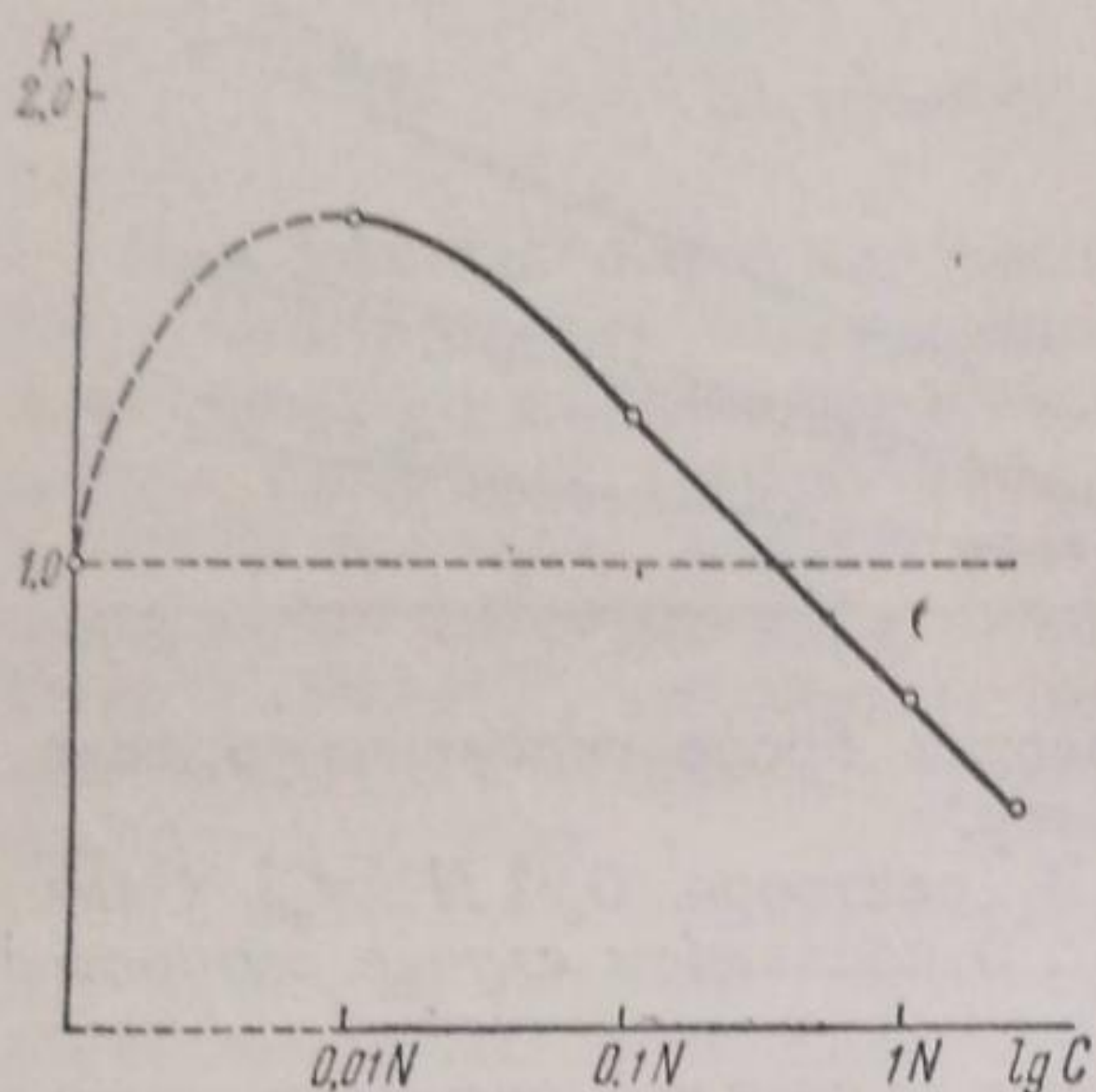


Рис. 5. По оси абсцисс отложены логарифмы концентраций  $HCl$ ; по оси ординат сопоставлены скорости реакций, единица соответствует скорости в воде

Аналогия между нашими наблюдениями в нормальных растворах и результатами Гориути и Поляни навела на мысль, что фактором, определяющим скорость реакции гремучего газа на платинированном угле, является поведение водорода, и замедление реакции с повышением концентрации кислоты тоже обусловлено этой же причиной. Для более детального выяснения механизма изучаемой реакции были поставлены опыты в трех направлениях: 1) изучалась скорость реакции гремучего газа в растворах  $HCl$  различных концентраций; 2) определялась адсорбция электролитов на угле в атмосфере гремучего газа в тех же растворах, в которых велись каталитические процессы; 3) исследовалась скорость обмена водорода и дейтерия в растворах кислоты различных концентраций.

На рис. 5 сопоставлены результаты измерений кинетики гремучего газа в  $0,01 N$ ,  $0,1 N$ ,  $1 N$  и  $2 N HCl$ . Полученные данные показывают, что максимальная скорость реакции наблюдается в  $0,01 N HCl$ ; в  $0,1 N HCl$  реакция замедляется, но все же идет быстрее, чем в воде и, наконец, в  $1 N$  и  $2 N HCl$  значительно медленнее, нежели в воде.

Результаты адсорбционных опытов собраны в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Адсорбция из сантинормальных растворов на 1 г угля ( $0,5\% Pt$ )

Электролит	Газовая среда $2H_2 + O_2$ 1)
$HCl$	1,04 $cm^3$ $0,01 N HCl$
$NaCl$	0,00
$NaOH$	1,85 „ $0,01 N NaOH$

Таблица 2

Адсорбция из нормальных растворов на 1 г угля ( $0,5\% Pt$ )

Электролит	Газовая среда $2H_2 + O_2$
$HCl$	50,04 $cm^3$ $0,01 N HCl$
$NaCl$	0,00
$NaOH$	4,97 „ $0,01 N NaOH$

1) Уголь предварительно обработан кислородом.



Если сопоставить кинетические и адсорбционные опыты в сантиметральных растворах, то при этом получается следующая зависимость — в  $0,01 N HCl$  имеет место небольшая адсорбция кислоты ( $1,04 \text{ см}^3$ ), и скорость реакции гремучего газа значительно больше, чем в воде; в  $0,01 N NaCl$  адсорбция равна нулю, и скорость реакции близка к таковой в воде; наконец, в  $0,01 N NaOH$  имеет место адсорбция щелочи ( $1,85 \text{ см}^3$ ) и наблюдается замедление реакции гремучего газа<sup>1)</sup>.

Результаты адсорбции в нормальных растворах показывают значительную адсорбцию кислоты ( $50,04 \text{ см}^3$ ) и, как уже отмечалось выше, сильное уменьшение скорости реакции гремучего газа. В работе Бурштейн, Фрумкина и Лавровской<sup>6</sup> было показано, что в этих условиях наблюдается молекулярная адсорбция кислоты. Согласно нашим опытам скорости реакции гремучего газа в нормальных растворах  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  и  $HBr$  относятся между собой соответственно, как  $3:1,5:1$ . Это также свидетельствует о том, что с увеличением адсорбции кислоты на угле происходит замедление реакции гремучего газа, так как величина адсорбции этих кислот на угле располагается в следующий ряд:<sup>6</sup>  $HBr > HCl > H_2SO_4$ .

Однако эти данные недостаточны для того, чтобы полностью объяснить замедление реакции при повышении концентрации кислоты, и это явление остается пока непонятным.

Выше уже высказывалось предположение, что эффект замедления реакции гремучего газа, наблюдаемый с повышением концентрации кислоты, обуславливается поведением водорода.

Для выяснения этого вопроса был изучен обмен между дейтерием и водородом на платинированном угле в  $0,01 N$  и  $1 N HCl$ .

В часть прибора *A*, изображенного на рис. 6, наливалось  $5 \text{ см}^3$  раствора с содержанием дейтерия около  $1\%$ . В отросток *B* насыпалось  $0,5 \text{ г}$  угля с  $0,5\%$  Pt. Объем прибора составлял около  $100 \text{ см}^3$ . Прибор заполнялся водородом, после чего закрывались краны *F* и *G*; прибор снимался со шлифа и при соответствующем наклоне уголь пересыпался в раствор. Прибор помещался в шюттель-аппарат и вся система встряхивалась. Содержание дейтерия перед началом и после опыта измерялось с помощью микропикнометра по методу Гильфиллана и Поляни<sup>17</sup>. Результаты предварительных опытов в  $0,01 N$  и  $1 N HCl$  показали, что в первом случае количество дейтерия, исчезнувшего из раствора за один и тот же промежуток времени, больше, чем во втором. Эти опыты свидетельствуют о том, что скорость перехода молекулярного водорода из газовой среды в растворы кислот подчиняется той же зависимости, что и кинетика реакции гремучего газа в этих же растворах. Последние опыты подтверждают высказанное выше предположение, что кинетика реакции гремучего газа определяется поведением водорода.

Работы Шлыгина и Фрумкина<sup>18</sup>, посвященные изучению емкости платинового электрода, показывают, что на снятие водорода с поверхности платины путем поляризации в кислоте затрачивается меньше

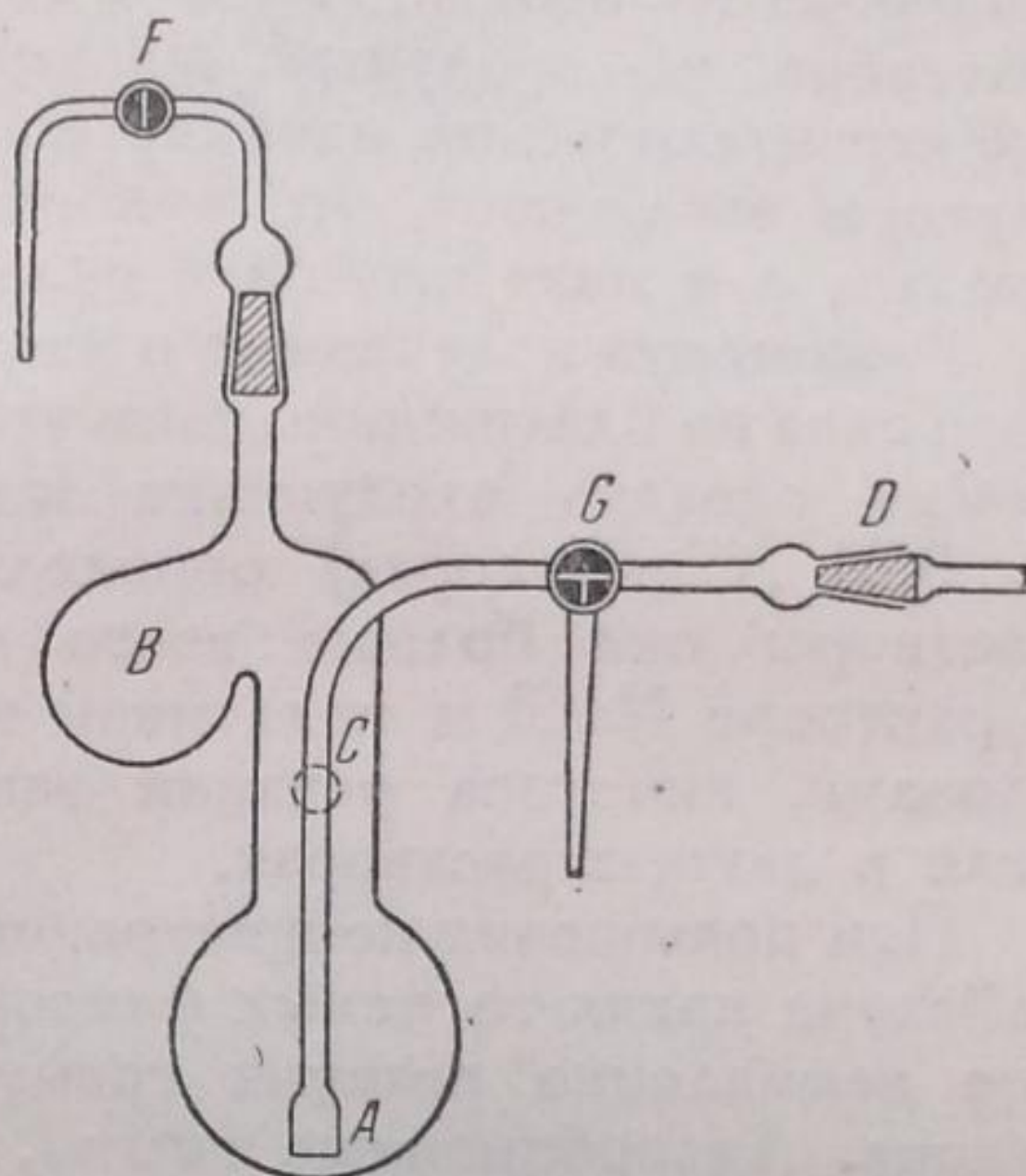


Рис. 6. Прибор для изучения обмена между дейтерием и водородом на угле в растворах электролитов

1) Любопытно, что скорость реакции в  $0,01 N NaOH$  и в  $1 N HCl$  примерно одинакова. В первом случае наблюдается ионная адсорбция  $1,85 \text{ см}^3 NaOH$ , а во втором молекулярная адсорбция  $50,04 \text{ см}^3 HCl$ .



энергии, чем в щелочи. Это явление обусловлено большей энергией связи в щелочи по сравнению с кислотой. Однако, необходимо отметить, что энергия связи водорода с поверхностью, получаемая в той же работе для 0,01 *N* и 1 *N*  $H_2SO_4$ , больше в первом случае, что не согласуется с нашими данными, если подойти к ним с точки зрения энергии связи водорода с поверхностью угля.

Механизм активирования водорода на платиновом электроде изучался в последнее время рядом авторов. Илей и Поляни<sup>19</sup>, а также Кэльвин<sup>20</sup> для выяснения этого процесса пользовались реакцией обмена между газообразным дейтерием и водородом воды, а также и реакцией паравращения водорода. Илей и Поляни подчеркивают сильное влияние природы электролита на механизм этого процесса. Эти авторы не приходят к определенному выводу, но высказывают предположение, что стадией, определяющей скорость процесса, является расщепление молекул водорода на атомы. Так как это расщепление зависит от природы и рН раствора, то продукты диссоциации испытывают, очевидно, сильное электростатическое влияние со стороны находящихся в растворе ионов. Авторы заключают, что водород фигурирует не в виде гомеоплярных атомов, а в виде атомов в сильно поляризованном состоянии.

Резюмируя полученные в настоящей работе измерения кинетики гремучего газа на платинированном угле в воде и растворах  $HCl$ ,  $NaCl$  и  $NaOH$ , можно сделать следующие заключения. Скорость изучаемой реакции (в 0,01 *N* растворах) определяется концентрацией водородных ионов раствора; она больше всего в кислоте, несколько медленней в воде и растворе  $NaCl$  и медленней всего в растворе 0,01 *N*  $NaOH$ . Другими словами, кинетика реакции зависит от электрохимического потенциала угля в данных растворах.

При повышении концентрации кислоты на основной процесс налагается действие каких-то новых факторов, в результате чего наблюдается сильное замедление реакции гремучего газа. Природа этих факторов пока неясна. Адсорбционные опыты, проведенные в тех же условиях, не дали определенного ответа.

Если судить по результатам опытов по изучению скорости обмена дейтерия и водорода на платинированном угле в 0,01 *N* и 1 *N*  $HCl$ , то можно пока лишь ограничиться заключением, что действие тормозящих реакцию гремучего газа факторов в основном сказывается на поведении водорода

### Выводы

1. Изучена кинетика реакции гремучего газа на платинированном угле в воде, 0,01 *N*  $HCl$ , 0,01 *N*  $NaCl$  и 0,01 *N*  $NaOH$ , а также в нормальных растворах тех же электролитов.
2. Показано, что скорость процесса находится в линейной зависимости от рН раствора или иначе определяется потенциалом, принимаемым платинированным углем в этих растворах.
3. Кривая зависимости скорости реакции от концентрации в растворах  $HCl$  имеет максимум приблизительно в 0,01 *N* растворе  $HCl$ , в нормальном растворе  $HCl$  эта реакция сильно замедлена.
4. Скорость обмена между газообразным водородом и дейтерием в 0,01 *N*  $HCl$  больше, чем в 1 *N*  $HCl$ . Этот факт показывает, что замедление реакции гремучего газа с ростом концентрации кислоты объясняется влиянием этого фактора на поведение водорода.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и внимательное отношение при выполнении работы.

Москва  
Физико-химический институт им. Карпова  
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию  
17 января 1939 г.



## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Frumkin, Koll. Z., **51**, 123, 1930.
2. Frumkin, Phys. Z. Sow. Un., **4**, 239, 1933.
3. Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 141**, 141, 1929.
4. Burstein u. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 141**, 219, 1929.
8. Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 147**, 125, 1930.
6. Burstein, Frumkin u. Lawrowskaja, Z. physik. Chem., **A 150**, 421, 1930.
7. Wassiljev u. Frumkin, Z. physik. Chem., **A 151**, 187, 1930.
8. Frumkin, Lewina u. Zarubina, Z. physik. Chem., **A 155**, 41, 1931.
9. Bruns, Z. physik. Chem., **A 155**, 77, 1931.
10. N. Bach, Koll. Z., **64**, 153, 1933; **64**, 288, 1933.
11. Lewina, Frumkin u. Lunev, Acta Physicochimica URSS, **3**, 397, 1935.
12. Hofman u. Berl, Ber., **53**, 298, 1920.
13. Hofman u. Zipfel, Ber., **55**, 573, 1922.
14. Hofman, Ber., **56**, 1166, 1923.
15. Hofman u. Dolde, Ber., **57**, 1969, 1924.
16. Horiuti a. Polanyi, Nature, **133**, 819, 928, 1933.
17. Gilfillan a. Polanyi, Z. physik. Chem., **A 166**, 255, 1933.
18. Slygin a. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, **3**, 79, 1935.
19. Eley a. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **32**, 1385, 1936.
20. Calvin, Trans. Farad. Soc., **32**, 1428, 1936.



# РАМАН-ЭФФЕКТ ПИРОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЭЛЕКТРОННЫЙ РЕЗОНАНС

*М. В. Волькенштейн и Я. К. Сыркин*

Эта работа охватывает раман-спектры нескольких представителей пириновых соединений, структура которых интересна в связи со следующими двумя характерными особенностями.

Диметилпирон является одним из тех веществ, на которых органики изучали образование и свойства оксониевых соединений. Пириновые соединения взаимодействуют с галоидалкилами и кислотами. Это показывает, что двухвалентно насыщенный кислород не теряет еще своей реакционной способности и проявляет „остаточное сродство“ к водороду и алкилам. В классической органической химии это явление объяснялось тем, что кислород может быть четырехвалентным. Теория Вернера поколебала эту точку зрения. Интересной задачей современных физических методов исследования молекул является однозначное решение вопроса о природе оксониевой связи. Вторая особенность пириновых соединений заключается в том, что присутствие в них эфирного кислорода и карбонильной группы создают в данном случае возможность существования, наряду с обыкновенным, возбужденного валентного состояния, в котором эфирный кислород становится трехвалентным, положительным, а карбонильный — одновалентным, отрицательным. Эта особенность, хорошо обнаруживаемая методом дипольных моментов, должна отразиться также и в раман-спектрах этих соединений.

## Экспериментальная часть

Работа проводилась на спектрографе Фусса, светосила 1:7, длина рабочей части спектра (от  $k$  до  $d$ ) 2,5 см. Освещение двумя лампами ИГАР (Электрозавод, Москва), находящимися на расстоянии 5 см от сосуда. Установка вертикальная. Объем сосуда — 10 см<sup>3</sup>. Светофильтры: а) раствор J<sub>2</sub> в CCl<sub>4</sub> для ослабления фона в области  $ed$ ; б) слабый раствор K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> для поглощения  $k$ ; в) 2%-ный раствор NaNO<sub>2</sub> в воде для поглощения ультрафиолета.

Экспозиции на этой установке от 20' до 1 часа (лампы ИГАР очень интенсивны).

Диметилпирон в воде и диметилпирон в воде с HCl изучался на спектрографе Штейнгеля, малая камера (светосила 1:3), длина рабочей части спектра 2,5 см. Установка Цейсса с одной кварцевой лампой. Светофильтр — синий фильтр Цейсса. Объем сосуда 5 см<sup>3</sup>. Ввиду относительно малой интенсивности лампы Гереуса, несмотря на большую светосилу спектрографа время экспозиции возросло до 4 час. при съемке с фильтром. Пластины НИКФИ Ортохром 700 HD и 250 HD, Ilford Monarch 5.5 HD и Ilford Isozenith 700 HD. Подробности относительно веществ следующие.

Диметилпирон. Кальбаум химически чистый.  $t_{пл}^{\circ}$  134—135°. Растворялся в бидистилляте. Для получения оптически чистого раствора производилась ультрафильтрация через пленку коллодия, полученную на плотном стеклянном фильтре Шотта. Концентрация насыщенного раствора около 4 мол.-%. Просмотрено 17 снимков (№ 637, 644, 645, 653, 681, 682, 872, 873, 880, 885, 890, 898—902). Данные усреднены.

Перекристаллизованный из химически чистого диоксана диметилпирон растворялся в диоксане. Для увеличения концентрации съемка проводилась при 85°С. Концентрация около 9 мол.-%. Данные усреднены по трем снимкам (№ 698, 701, 713).

Для получения оптически чистого раствора гидрохлорида диметилпирона нельзя действовать концентрированной HCl, так как если и удастся избежать сильного осмоления, то все же при этом выделяются флуоресцирующие продукты побочных реакций. Нельзя также непосредственно насыщать водный раствор диметилпирона газообразным HCl,



так как при этом наблюдается появление окрашивания. Полученные нами снимки молекулярного соединения диметилпирона с HCl относятся к его раствору в слабой соляной кислоте (приготовленной из химически чистого HCl и бидистиллята). Раствор подвергался ультрафильтрации. Молярная концентрация 2,30% диметилпирона, 4,60% HCl. Снимки №№ 884, 888.

При съемке молекулярного соединения диметилпирона с HBr мы пользовались готовым кристаллическим препаратом. Насыщенный водный раствор подвергался ультрафильтрации. Снимки №№ 733, 734.

Кумарин. Дважды перекристаллизован из эфира, сублимирован;  $t_{пл}^{\circ}$  67,5 — 68° (по литературным данным — 67°), растворялся в диоксане. Молярная концентрация около 20%. Снимки №№ 685, 686. Тот же раствор насыщался газообразным хлористым водородом. Снимки № 760.

Ксантон. Перекристаллизован из бензола, сублимирован;  $t_{пл}^{\circ}$  174,5<sup>2</sup>—176° (по литературным данным 173—174°). Весьма мало растворим в диоксане. Съемки проводились при 75° С. Молярная концентрация 3,20%. Снимки № 693, 731.

Кумарон. Химически чистый от Шухардта. Очищался перегонкой под вакуумом. Снимки №№ 755, 766.

Диоксан. Снимки №№ 689, 840.

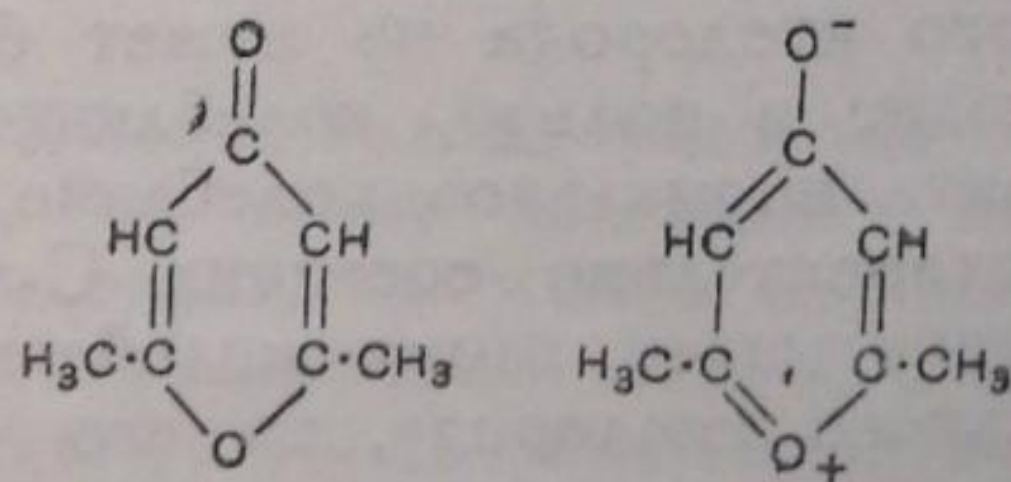
### γ-диметилпирон

Плоская молекула диметилпирона принадлежит к группе симметрии  $C_{2v}$ . 21 невырожденное C—C и C—O колебание располагается по симметрическим свойствам следующим образом (табл. 1).

Таблица 1

$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	Число колебаний	$\rho$	Активность в инфракрасном спектре
s	s	s	8	$\leq \frac{6}{7}$	a
s	as	as	2	$\frac{6}{7}$	ia
as	s	as	4	$\frac{6}{7}$	a
as	as	s	7	$\frac{6}{7}$	a

На ряду с основной структурой молекулы возможна резонансная с увеличенным дипольным моментом; на ряду с хиноидной имеет место бензольная структура кольца.



Это обстоятельство подтверждается измерениями дипольного момента диметилпирона<sup>1</sup>. Момент равен 4,62 D, хотя максимальное возможное значение, полученное по методу векторной аддитивности для обычной валентной схемы, лежит около 2,2 D. Поэтому представляло особый интерес выяснение влияния электронного резонанса на раман-спектр диметилпирона.

Нами получены следующие данные для спектров диметилпирона, растворенного в диоксане и в воде (табл. 2).



Таблица 2

Диметилпирон в воде (4 мол. %)	Диметилпирон в диоксане (9 мол. %) 85°	Диметилпирон в воде (4 мол. %)	Диметилпирон в диоксане (9 мол. %) 85°	
1. 2975 st. ekq	Перекрыты	16. (1141) s. s. ek	Перекрыты	
2. 2930 st. ekq		17. (1090) s. s. e		
3. 2873 m. ek		18. 1037 s. e		
4. 1661 s. st. b. e		19. (1010) s. s. e		
5. 1591 s. st. ek		20. 955 m. e		10. 949 s. ek
6. 1572 st. ek		21. 912 s. s. e		11. 911 s. s. e
7. 1493 s. s. ek		22. (869) s. s. e		
8. 1450 } 1444 m. b. ek		23. (794) s. s. e		12. 720 s. e
9. 1427 }		24. (709) s. s. ek		13. 604 st. ek
10. 1385 st. ek		25. 610 s. st. ek		14. 578 s. e
11. 1334 s. ek		26. 583 m. ek		
12. (1288) s. s. e		27. 531 s. e		15. 514 s. ek
13. 1245 s. s. e		28. 510 m. ek		
14. 1198 st. ek		29. (382) s. s. e		16. 251 s. s. e
15. 1165 m. e		30. 268 s. ek		

Общее число найденных нами частот равно 30, из них приблизительно 8 относятся к С—Н-колебаниям. Таким образом, спектр достаточно полон (ср. табл. 1). Несколько частот отвечают линиям с очень малой интенсивностью; за их определение мы не ручаемся.

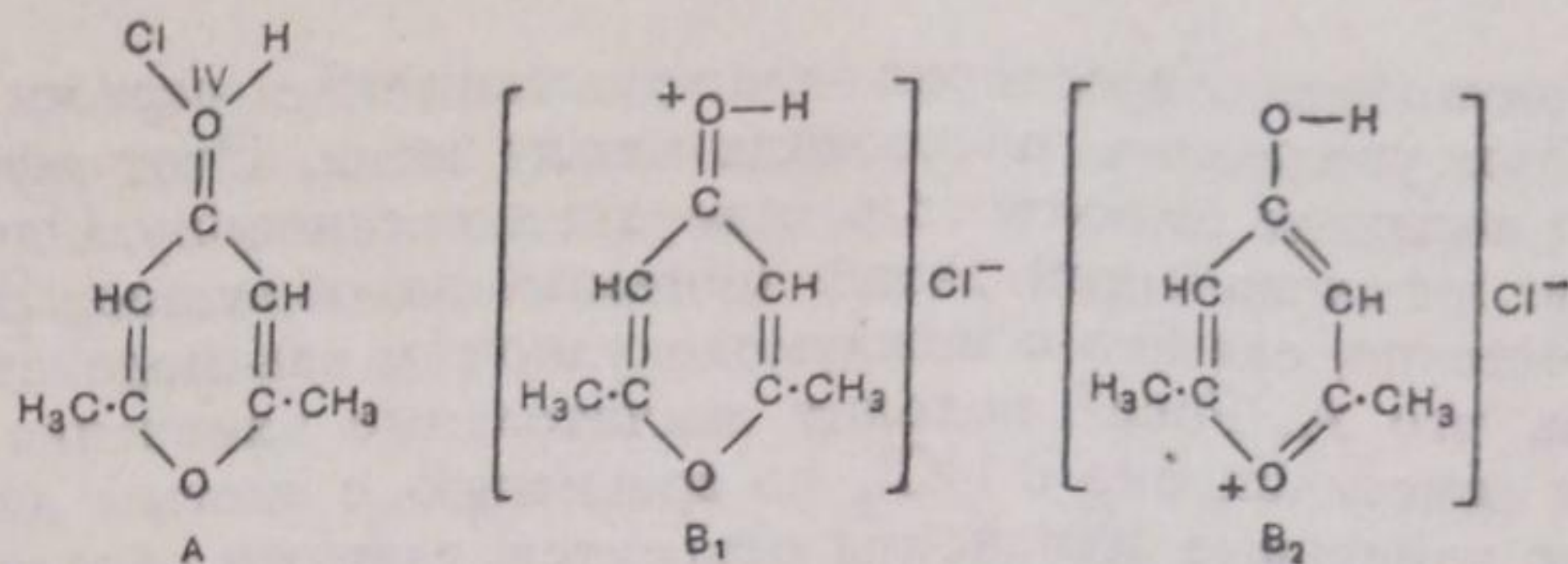
Из сопоставления полученных спектров со спектрами бензохинона<sup>2</sup> и бензола можно вывести заключение о сходстве структуры диметилпирона с бензохиноном и бензолом. Здесь характерно присутствие типичных для ароматической С—С-связи частот  $610\text{ см}^{-1}$  и  $1591\text{ см}^{-1}$  (бензол:  $605\text{ см}^{-1}$  и  $1584\text{ см}^{-1}$ , бензохинон:  $609\text{ см}^{-1}$  — первая частота деформационная, вторая — валентная). К сожалению, данные по бензохинону неполные. Нам не удалось обнаружить (СН)-частоты порядка  $3080\text{ см}^{-1}$ , что объясняется, очевидно, случайными причинами.

А. Росс<sup>3</sup> исследовал инфракрасный спектр поглощения диметилпирона, растворенного в хлороформе, и обнаружил частоты 1458, 1626, 2924, 2989 и 3333. Кроме последней, быть может объясняющейся присутствием следов влаги, все другие найдены в основном и нами.

Электронный резонанс должен сказаться на значениях частот колебаний эфирного и карбонильного кислорода, а также вызвать переход от частот локализованных двойных связей к частотам бензольного кольца. Хотя колебание эфирного кислорода не может быть непосредственно выделено (кислород входит в кольцо, колеблющееся как целое), тем не менее можно выделить нормальное колебание, в котором эфирный кислород колеблется относительно соседних С-атомов (см. стр. 954). Мы ориентировочно приписываем этому колебанию частоту  $955\text{ см}^{-1}$ . Что касается карбонильного кислорода, то его частота имеет значение  $1661\text{ см}^{-1}$  для диметилпирона в воде, расщепляющееся на два значения:  $1624\text{ см}^{-1}$  и  $1672\text{ см}^{-1}$  в диоксане. Она является значительно пониженной, по сравнению с  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в ацетоне ( $1708\text{ см}^{-1}$ ), что, по видимому, происходит благодаря ослаблению карбонильной связи в результате электронного резонанса.

С другой стороны, диметилпирон интересен как вещество, особенно легко образующее молекулярные соединения. Он дает устойчивые оксониевые соединения с кислотами, галоидалкилами и т. д. Так, например, он образует кристаллические соединения с галоидоводородами:





Ф-ла с четырехвалентным кислородом

Обычная оксониевая ф-ла

Резонансная ф-ла

Как отмечает Гюккель<sup>4</sup>, присоединение к карбонильному кислороду более вероятно. С точки зрения электронного резонанса это действительно так. Однако эфирный кислород также способен давать оксониевые соединения.

Продолжая наши более ранние работы<sup>5</sup>, мы исследовали спектры соединений диметилпирона с HCl и с HBr в водном растворе. Нами получены следующие данные (табл. 3).

Таблица 3<sup>1)</sup>

Диметилпирон + HCl в воде	Изменение частот по сравнению с чистым диметил- пироном	Диметилпирон + HBr в воде	Изменение частот по сравнению с чистым диметил- пироном
1. 2968 s. b. qp	— 7	1. 2971 s. ekqp	— 4
2. 2935 st. ekqo	+ 5	2. 2931 st. ekqp	+ 1
3. 2866 m. ek	— 7	3. 2870 m. b. ek	— 3
4. 1653 st. b. e	— 8	4. 1656 st. e	— 5
5. 1585 m. ek	— 6	5. 1595 m. ek	+ 4
6. 1556 st. ek	— 16	6. 1562 m. ek	— 10
7. 1494 m. ek	+ 1		
8. 1433 m. ek	— 11 (+ 6)	7. 1386 s. e	+ 1
9. 1389 st. e	+ 4		
10. (1341) s. s. e	+ 7	8. 1230 s. e	— 15
11. 1231 m. ek	— 14	9. 1197 m. ek	— 1
12. 1192 st. ek	— 6		
13. 1176 m. ek	+ 11	10. 1034 m. e	— 3
14. 1038 m. e	+ 1		
15. 970 st. ek	+ 15		
16. 913 s. e	+ 1		
17. 607 st. e, —e, k	— 3	11. 610 st. ek	0
18. 525 s. ek	— 6	12. 529 s. s. k	— 2
19. 508 s. ek	— 2		
20. 285 s. s. e, —e	+ 17		

Мы видим, что добавление галогеноводорода не вносит в спектр существенных изменений. Это сразу заставляет нас отбросить гипотезу четырехвалентного кислорода, ибо в этом случае следовало бы ожидать появления новых частот и изменения старых. Очевидно, мы должны принять как B<sub>1</sub>, так и B<sub>2</sub> конфигурации благодаря наличию суперпонируемых обычного и резонансного состояний. Понижение частоты  $\nu(C=O)$  и увеличение частоты  $955\text{ см}^{-1}$  на  $15\text{ см}^{-1}$  (интенсивность также возрастает) указывает на увеличение процента резонансного состояния в присутствии HCl и на то, что H присоединяется в основном к карбонильному кислороду. Исчезновение ряда слабых частот может быть объяснено слу-

1) Жирным шрифтом набраны частоты, изменившиеся по численному значению или относительной интенсивности наиболее заметным образом. Спектр диметилпирона с HBr неполон.



чайными причинами. Характерно также понижение частот  $1591\text{ см}^{-1}$  и  $1572\text{ см}^{-1}$  и увеличение расстояния между ними. Этот эффект имеет место и при переходе от водного раствора к диоксановому. Одновременно соотношение интенсивностей линий меняется на обратное. Это явление также, несомненно, связано с междумолекулярным взаимодействием.

Отметим, что А. Росс<sup>3</sup> находит значительные изменения в спектре поглощения диметилпирона с HCl, по сравнению с чистым диметилпироном. Однако найденные изменения относятся, главным образом, к интенсивностям, а не к значениям частот, остающимся почти неизменными. Эффект в инфракрасном спектре должен быть сильнее, так как наличие полярной резонансной структуры больше сказывается на величине дипольного момента  $\mu$  и его производной по координате  $\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0$ , которой и определяется интенсивность полосы поглощения, чем на поляризуемости  $a$  и ее производной  $\left(\frac{da}{dq}\right)_0$ , существенной для интенсивностей раман-линий. В этом смысле данные Росса не противоречат нашим.

### Кумарин, ксантон

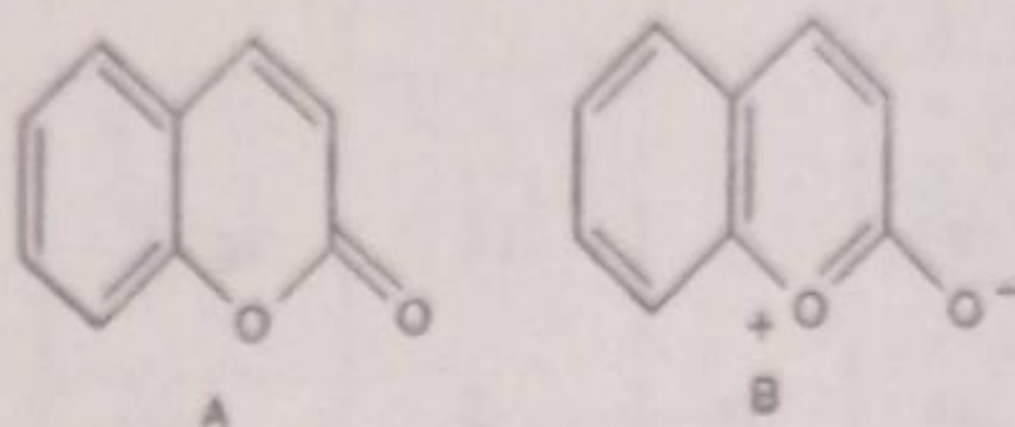
На ряду с диметилпироном нами исследованы кумарин и ксантон. Оба вещества изучались в диоксановом растворе. Поэтому спектры не полны, так как часть линий несомненно перекрыта линиями диоксана, а с другой стороны, концентрация растворов (особенно ксантона) невысока, что ведет к исчезновению более слабых линий. Тем не менее область частот  $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  представлена достаточно полно, что позволяет сделать ряд заключений.

Таблица 4

Нафталин <sup>6</sup>	Кумарин в диоксане 20 мол. %	Антрацен <sup>7</sup>	Ксантон в диоксане 3,3 мол. %	Дифенилен- оксид <sup>8</sup>
3059 (10)				
3025 (0)				
2998 (1)				
	1. 1734 st. b. e		1. 1673 st. e	1630 s. st.
1625 (1)	2. 1674 s. b. e	1631 (3)	2. 1618 st. e	1592 s. s.
	3. 1625 st. ek			1573 s. s.
1575 (8)	4. 1607 st. ek	1558 (3 $\frac{1}{2}$ )	3. 1567 s. ek	
	5. 1565 s. st. ek		4. 1532 s. ek	1484 s.
1462 (8)	6. 1520 s. ek	1478 (1 $\frac{1}{2}$ )		1440 s.
1440 (2)	7. 1490 s. ek	1400 (8)		1343 m. b.
1380 (20)	8. 1415 s. s. ek			1304 st.
1323 (0)		1262 (1)		
1280 (1 $\frac{1}{2}$ )			5. 1238 s. ek	1239 s. st.
1244 (2)			6. 1180 s. ek	
1168 (2)	9. 1178 st. ek	1178 (1 $\frac{1}{2}$ )		1147 s.
1148 (4)	10. 1154 s. ek	1161 (1 $\frac{1}{2}$ )		1109 s. s.
1025 (9)				1101 s.
		1007 (1 $\frac{1}{2}$ )		1007 st.
782 (0)				845 m.
763 (12)	11. 763 m. ek	751 (1 $\frac{1}{2}$ )	7. 697 s. e	743 st.
728 (1)	12. 726 m. e		8. 655 m. e	734 s. s.
	13. 602 s. s. e		9. 592 s. e	555 s.
512 (10)	14. 523 s. b. e	501 (0)	10. 514 s. b. e	518 s. s.
				424 s. s.
	15. 367 s. b. e	388 (1)	11. 246 s. e	294 s.



Спектр кумарина обладает определенным сходством со спектром нафталина и кумарона. Подобно диметилпиرونу, кумарин имеет повышенный по сравнению с векторной суммой дипольный момент, что указывает на возможность существования резонансных конфигураций:



На ряду с изображенными структурами возможны и такие, при которых углерод в кольце трехвалентен.

Частота C=O-группы не ниже, а выше нормальной частоты C=O-связи (у ацетона 1708 см<sup>-1</sup>). Это интересное обстоятельство резко отличает кумарин от ксантона и диметилпирона.

Интересно сравнить наши результаты с результатами Венкатесварана<sup>9</sup>, который дает для C=C-связей кумарина 1595—1623 см<sup>-1</sup> и для C=O связи 1709 и 1729 см<sup>-1</sup> (у нас соответственно 1565, 1607, 1625 см<sup>-1</sup> и 1674 и 1734 см<sup>-1</sup>). Различие, вероятно, связано с тем, что мы изучали кумарин в диоксане, а Венкатесваран — в твердом виде.

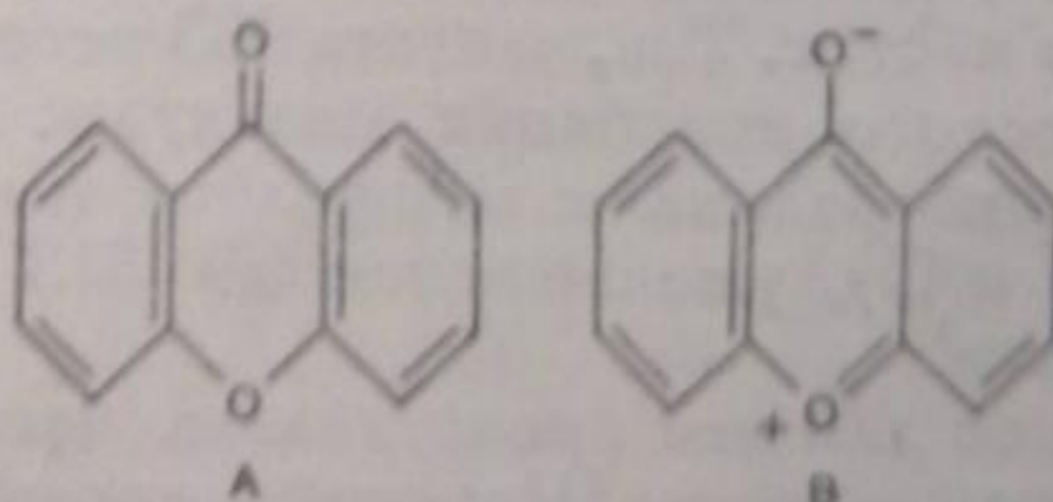
Так же, как и диметилпирон, кумарин способен давать оксониевые соединения. У кумарина эти соединения менее устойчивы. Мы исследовали раствор кумарина в диоксане, насыщенном HCl, и получили следующие данные (табл. 5).

За пределы ошибки опыта выходят лишь изменения частот 602 и 1178 см<sup>-1</sup>. В целом эффект весьма мал, меньше, чем в случае диметилпирона. Этого, собственно говоря, и следовало ожидать.

Спектр ксантона обнаруживает некоторое сходство со спектрами антрацена и дифениленоксида. Частота C=O здесь понижена так же, как у диметилпирона. Соответственно повышен (незначительно) дипольный момент<sup>1</sup>. И то и другое связано с примесью резонансного полярного состояния B.

Таблица 5

Кумарин + HCl в диоксане	Отклонение
1. 1737 st. b. e	+ 3
2. 1676 s. b. e	+ 2
3. 1620 st. ek	- 5
4. 1605 st. ek	- 2
5. 1565 s. st. ek	0
6. 1491 s. ek	+ 1
7. 1408 s. s. k	- 7
8. 1188 st. ek	+ 10
9. 1154 s. ek	0
10. 763 s. ek	0
11. 725 s. ek	- 1
12. 612 s. ek	+ 10
13. 528 s. ek	+ 5
14. 368 s. ek	+ 1



Полученный спектр ксантона неполон. Расчет показывает, что помимо C—H-колебаний в раман-спектре разрешены все 39 нормальных частот углеродно-кислородного костяка молекулы, принадлежащей к C<sub>2v</sub>-группе симметрии. Они распределяются по симметрическим свойствам следующим образом (табл. 6).



Таблица 6

$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	Число колебаний	$\rho$	Активность в инфракрасном спектре
<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	14	$< \frac{6}{7}$	<i>a</i>
<i>s</i>	<i>as</i>	<i>as</i>	5	$\frac{6}{7}$	<i>ia</i>
<i>as</i>	<i>s</i>	<i>as</i>	7	$\frac{6}{7}$	<i>a</i>
<i>as</i>	<i>as</i>	<i>s</i>	13	$\frac{6}{7}$	<i>a</i>

### Диоксан и кумарон

В качестве растворителя мы применяли в нашей работе диоксан. Раман-спектр этого интересного вещества изучался многими. Первая неточная и неполная работа принадлежит Вилларсу<sup>10</sup>. Далее авторами этой статьи был опубликован несколько более полный спектр<sup>11</sup>. Вслед за нашей заметкой появился ряд работ различных исследователей<sup>12</sup>, из которых отметим работы Кольрауша с сотрудниками<sup>12b1</sup>). Со своей стороны мы сочли нужным уточнить наши результаты. Спектр диоксана, полученный нами в настоящей работе, находится в хорошем соответствии с данными Кольрауша и Штокмайра<sup>12b</sup>, если не считать небольших отклонений в области высоких частот, принадлежащих линиям малой интенсивности. Сопоставим все до сих пор полученные данные по диоксану (табл. 7).

Кольрауш и Штокмайр<sup>13</sup> провели подробное рассмотрение возможных структур диоксана — плоской, ванно- и креслообразной, сопоставляя диоксан с циклогексаном. Наиболее вероятной авторы считают креслообразную форму молекулы. Это мнение подтверждается также малым значением дипольного момента диоксана, равного 0,43 D. Очевидно, содержание ваннообразной формы менее 5%. Однако, до сих пор нет полной расшифровки спектра диоксана. Это в большой мере объясняется отсутствием поляризационных измерений. Мы уже отмечали в свое время близкое сходство спектров диоксана и диэтилэфира. В настоящее время получены спектры ряда веществ, близких к диоксану; большая часть из них была изучена Медаром<sup>12o</sup>. Сопоставление спектров диоксана, пентаметилеоксида<sup>14</sup>, циклогексана, пиперидина<sup>14</sup>, пиперазина<sup>14</sup>, морфолина<sup>12o</sup>, тиоксана<sup>12o</sup>, дитиана<sup>12o</sup>, дихлордиоксана<sup>12o</sup> позволяет сделать некоторые заключения о природе частот. Так, частота 833 несомненно является частотой полносимметрического колебания молекулы. Эта частота остается почти неизменной у пиперазина и морфолина (близость масс и коэффициентов связи для N и O), уменьшается до 813 у пентаметилеоксида и до 800 у циклогексана.

Наибольший интерес для нас представляла частота колебаний кислорода в диоксане. Кольрауш и Штокмайр справедливо отмечают, что частоты эти не могут быть выделены, ибо молекула колеблется как целое. Тем не менее некоторые из ее колебаний должны обладать большой близостью к соответствующим колебаниям эфирного кислорода.

<sup>1)</sup> В последней работе по диоксану Гунтера (Hunter, J. Chem. Phys., 6, 544, 1938), к сожалению, не использована ни одна из работ, опубликованных после нашего письма в редакцию Journal of the Chemical Physics с 1935 по 1938 гг.



Таблица 7  
Диоксан

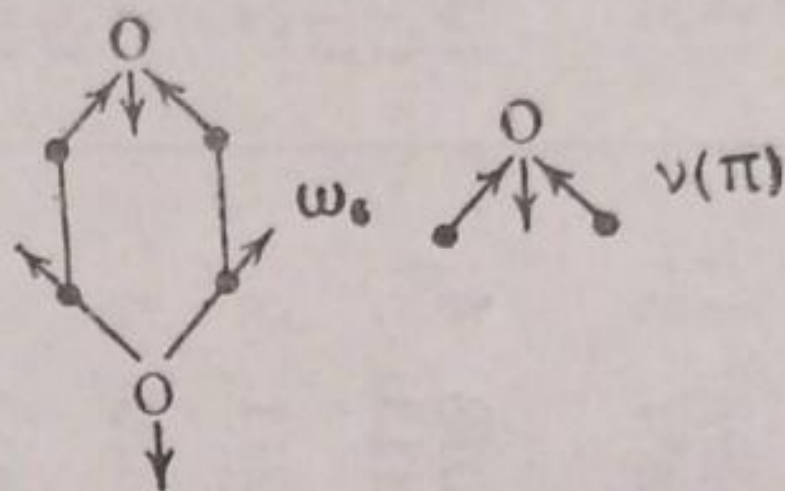
Вильямс	Волькенштейн и Сыркин	Венкатесваран	Симон и Фехер	Кольрауш и Штокмайр	Медар	Виллиамсон	Гунтер	Волькенштейн и Сыркин	Среднее
		181 0 ? 243 1			175 s.		288 0		178 0?
291 0 434 00	427 3b	425 0 433 2 482 4 837 8 849 1 946 0	433 d. m. 844 m. 833 st. 853 s.	430 3 487 4 833 9	435 m. 486 s. st. 834 st. 853 s.	433 1 486 2 834 4 852 0	493 1 837 5	428 m. 484 m. 833 st.	432 2 485 4 835 8 852 0
519 00 837 4	487 3 836 10	1012 6 1109 3 1124 3 1209 1 1221 5 1306 8 1328 2 1444 8 1451 1 2660 1 2718 1	1012 st. 1108 m. 1126 m. 1213 st.	1014 6 1107 3 1123 3 1215 4	1015 st. 1109 m. 1128 m. 1216 m.	1014 3 1107 2 1126 1 1216 2	1018 4 1113 3 1211 2	1014 st. 1105 m. 1121 s. 1216 st.	1014 5 1107 3 1124 2 1214 4
2720 00	1213 3	1221 5 1306 8 1328 2 1444 8 1451 1 2660 1 2718 1	1300 st.	1303 7 1333 0 1442 6 1460 2 2663 0 2720 3	1305 st. 1331 s. 1445 st. 1460 s. d. 2663 s. 2718 m.	1304 2 1334 0 1443 2 1459 1 2660 0 2718 1 2748 0	1303 4 1450 5 2718 2	1301 st. 1335 s. 1443 st. b. 1457 s. s. 2654 s. 2719 s. 2753 s. s.	1303 6 1332 1 1443 6b 1459 1 2661 1 2719 2 2750 0 2781 3
2864 3	1450 6b	2784 3 2863 8 2888 2	1440 st. 1458 m. 2666 s. 2720 s.	2854 8b 2895 4	2778 s. 2855 st. b. 2888 m. 2904 m. 2964 s. st.	2852 4 2885 1 2966 4	2858 10 2976 10	2780 m. 2852 st. 2888 m.	2857 8 2889 3
2967 3	2362 10 2971 10	2968 10b 3064 1	2968 st.	2963 9b 3040 0				2968 st. b.	2968 10
7	10	24	16	17	20	18	11	18	19(20?)

Ч и с л о ч а с т о т



Кольрауш и Штокмайр, пользуясь методом Боше и Маннебака<sup>15</sup>, вычисляют возможные частоты колебаний для плоской модели циклогексана и получают неплохое соответствие с опытом.

Если перейти к диоксану, то в результате понижения симметрии возрастает число частот. Так, частоте  $\omega_6$  циклогексана (расчет дает  $1020 \text{ см}^{-1}$ , опыт  $1026 \text{ см}^{-1}$ ) соответствуют частоты диоксана  $1014$  и  $1107 \text{ см}^{-1}$ . Форма этого колебания циклогексана может быть сопоставлена с формой  $\nu(\pi)$  — колебания диметилэфира, имеющего частоту  $920 \text{ см}^{-1}$ .



Это сопоставление, конечно, очень грубо, но, повидимому, есть основания считать, что валентным колебаниям кислорода в диоксане отвечают частоты  $1014$  и  $1107 \text{ см}^{-1}$ . Симон и Фехер<sup>16</sup> нашли, изучая взаимодействие диоксана с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что сильнее всего меняется именно частота  $1107 \text{ см}^{-1}$ . Именно в смеси с  $\text{H}_2\text{O}$  она понижается на  $12 \text{ см}^{-1}$  и с  $\text{H}_2\text{O}_2$  на  $19 \text{ см}^{-1}$ . При этом частоты  $\text{CH}$ -групп повышаются на величину того же порядка. Эффект сходен с изученным нами эффектом понижения  $\nu(\pi)$  и  $\nu(\sigma)$  частот диметилэфира в присутствии  $\text{HCl}$ <sup>5</sup> и  $\text{SO}_2$ <sup>17</sup> при одновременном повышении  $\nu(\text{CH})$  частот эфира<sup>1</sup>.

Нами был исследован также спектр кумарона. Однако еще до окончания этой работы он был опубликован Манцони-Ансидеи<sup>18</sup> и Кольраушем и Сека<sup>19</sup>. Сравним последние данные с нашими (табл. 8).

Таблица 8

Данные Кольрауша и Сека	Наши данные	Данные Кольрауша и Сека	Наши данные
1. 3148 (4b) <i>qo</i>		14. 1028 (6) <i>ek</i>	12. 1034 m. <i>ek</i>
2. 3115 (1)? <i>k?</i>		15. 1007 (10) <i>ekif</i>	13. 1009 st. <i>ekif</i>
3. 3064 (7b) <i>pkie</i>	1. 3060 m. <i>eki</i>	16. 895 (3) <i>ek</i>	14. 901 m. <i>ek</i>
4. 1613 (12) <i>eki</i>	2. 1614 st. <i>ek</i>	17. 857 (6) <i>ekf</i>	15. 860 m. <i>ek</i>
5. 1588 (2) <i>ek</i>	3. 1595 s. s. <i>k</i>	18. 759 (12) <i>ekifc, -e</i>	16. 764 st. <i>ekifg</i>
6. 1533 (15) <i>ekfm</i>	4. 1536 s. st. <i>ekf</i>	19. 607 (7) <i>ekic, -e</i>	17. 613 st. <i>ekif</i>
7. 1452 (5) <i>ek</i>	5. 1451 m. <i>ekf</i>	20. 578 (1) <i>ek</i>	18. 575 s. <i>e</i>
8. 1350 (8) <i>ekt</i>	6. 1354 m. b. <i>ek</i>	21. 538 (5) <i>ekic, -e</i>	19. 540 s. <i>eki</i>
9. 1326 (8) <i>ek</i>	7. 1328 m. <i>ek</i>	22. 426 (2) <i>ec</i>	20. 428 s. s. <i>e</i>
10. 1246 (12) <i>ekif</i>	8. 1252 st. <i>ekifg</i>	23. 253 (3) <i>ek, -e</i>	21. 304 s. s. <i>e</i>
11. 1151 (2) <i>ek</i>	9. 1157 s. s. <i>k</i>	24. 223 (2) <i>e</i>	22. 263 s. <i>e</i>
12. 1123 (8) <i>ekf</i>	10. 1128 m. b. <i>eki</i>		23. 227 s. <i>e</i>
13. 1103 (1) <i>ek</i>	11. 1109 s. s. <i>e</i>		

Совпадение достаточно хорошее. Наши значения в среднем на  $3 \text{ см}^{-1}$  больше значений Кольрауша и Сека. В существовании частоты  $3148 \text{ см}^{-1}$  мы сомневаемся. Спектр кумарона находится в таком же соответствии со спектрами индена и индола<sup>19</sup>, как спектр диоксана со спектрами циклогексана, пиперазина и морфолина. Частота колебаний кислорода в молекуле кумарона не может быть выделена.

1) Симон и Фехер указывают на понижение частоты диметилэфира  $1135 \text{ см}^{-1}$  в присутствии  $\text{HCl}$  на  $8 \text{ см}^{-1}$ . Это указание непонятно, так как подобной частоты у диметилэфира нет.



## К вопросу о природе оксониевой связи

Одной из задач этой работы было изучение оксониевых соединений диметилпирона. С HCl нам удалось получить достаточно полный спектр. Несмотря на то, что это оксониевое соединение устойчиво в водном растворе, мы не обнаружили появления новых частот благодаря прибавлению HCl, а лишь небольшие смещения и изменения интенсивностей диметилпирона (см. табл. 3).

Как уже сказано выше, такой результат, очевидно, противоречит представлению о четырехвалентном кислороде. Это подтверждается также как данными, полученными нами для смесей эфиров с HCl и HBr<sup>b</sup>, так и нашими данными для смесей спиртов с HCl. Здесь мы наблюдали в эквимолекулярной смеси CH<sub>3</sub>OH с HCl понижение  $\nu(C-O)$ -частоты с 1034 см<sup>-1</sup> до 1000 см<sup>-1</sup> и повышение частот CH<sub>3</sub>-группы с 2830 до 2849 см<sup>-1</sup> и с 2946 до 2958 см<sup>-1</sup> при одновременном резком изменении их относительных интенсивностей. Для этанола эффект выражен слабее, в эквимолекулярной смеси с HCl имеет место повышение частот C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-группы 2872, 2926 и 2975 см<sup>-1</sup> соответственно на 6, 7 и 10 см<sup>-1</sup>, при одновременном изменении интенсивностей.  $\nu(C-O)$ -частота 1047 см<sup>-1</sup> понижается до 1042 см<sup>-1</sup> и сильно расширяется. Все эти данные свидетельствуют о невозможности образования четырехвалентного кислорода в обычных условиях. В свое время мы истолковали межмолекулярное взаимодействие диметилаэфира с HCl как водородную связь. Этот взгляд по сути дела не противоречит представлению о трехвалентном положительном кислороде в оксониевых соединениях, подобном четырехвалентному положительному азоту в аммонийных солях. Сравним наши данные по диметил-эфиру и метанолу с HCl с данными Эдсалла<sup>20</sup> по метиламину с HCl (табл. 9).

Таблица 9

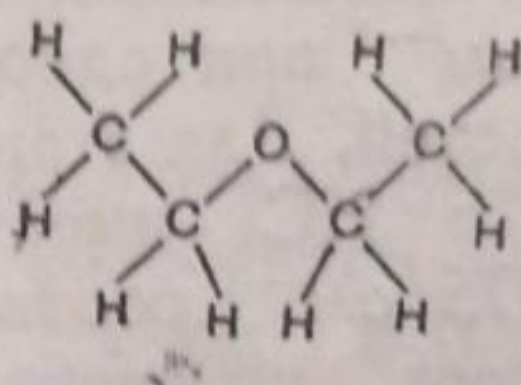
Метил-амин	Изменение в присутствии HCl	Метанол	Изменение в присутствии HCl	Диметил-эфир	Изменение в присутствии HCl	Изменение в присутствии SO <sub>2</sub>
1039 (6)	- 44	1035 m. b.	- 35	408 s. s. 920 st. 1095 s. s.	+ 10 - 29b - 14	+ 3 - 12 - 7
1466 (3b)	0	1456 m. b.	+ 1	1448 m. b.	+ 1	+ 5
2808 (1/2)	+ 25	2830 s. st.	+ 19b	2813 s. st.	+ 16	+ 8
2879 (5b)	+ 35			2368 st. b.	+ 7	0
2945 (7)	+ 30	2946 st.	+ 12b	2908 st. 2947 st. 2988 s. st.	+ 15 + 6 + 15	+ 11 + 5 + 8
3312 } 3372 }	Новая частота 3032 Исчезли					

Приведенная таблица с достаточной ясностью показывает сходную природу явления в обоих случаях. Эффект добавления HCl сводится к понижению валентных частот C—O и, соответственно, C—N-колебаний и к повышению  $\nu(CH_3)$ -частот. В аммонийных соединениях эффект, как и следовало ожидать, выражен сильнее, ибо азот легче переходит в четырехвалентное ионное состояние, чем кислород в трехвалентное. Мы видим, что у солянокислого метиламина нет новых линий по сравнению с метиламином, за исключением 3032 см<sup>-1</sup>. Одновременно исчезают частоты 3312 и 3372 см<sup>-1</sup>. Это изменение аналогично изменению при переходе от NH<sub>3</sub> к NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. В случае эфира можно было бы ожидать появле-



ния гидроксильной частоты, однако ее наблюдать не удалось, что, возможно, объясняется случайными причинами.

У диэтилэфира эффект добавления  $\text{HCl}$  ничтожен. Это, повидимому, объясняется тем, что эфирный кислород в значительной степени экранирован метильными группами, мешающими ему вступать во взаимодействие. В качестве доказательства этого предположения можно привести диэлектрические свойства растворов  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Если построить график ориентационной поляризации диэтилэфира в зависимости от молярной концентрации его в бензоле, то практически на всем протяжении точки ложатся на одну горизонтальную прямую. Это указывает на свободное вращение молекул диэтилэфира в растворе и на отсутствие ассоциации даже при высоких концентрациях, несмотря на заметный дипольный момент диэтилэфира:



Соответственно для этиламина эффект добавления гораздо ниже, чем для метиламина.

Итак, образование трехвалентного ионного кислорода вовсе не должно сопровождаться появлением новых частот. Совершенно такой же по направлению, хотя и меньший по величине эффект смещения частот диметилэфира вызывается добавлением не  $\text{HCl}$ , а  $\text{SO}_2^{14}$ . Было бы интересно для сравнения исследовать спектр смеси метиламина с  $\text{SO}_2$ .

В случае диметилпирона образование оксониевого соединения протекает в специфических условиях электронного резонанса. Поэтому картина оказывается иной и не может непосредственно сравниваться со случаем диметилэфира. Повышения частот колебаний  $\text{CH}_3$ -групп здесь ожидать не приходится, так как они с кислородом непосредственно не связаны. Так или иначе, можно утверждать с достаточной уверенностью, что ни в случае алифатических эфиров и спиртов, ни в случае пироновых соединений соответствующие оксониевые соединения не содержат четырехвалентного кислорода.

Что касается такого типа „оксановых“ соединений, получаемых согласно Бригелебу и Лауппе<sup>21</sup> из эфиров и спиртов, при большом избытке галоидоводородов при низких температурах, то здесь вопрос еще не решен однозначно. Теоретически трудно ожидать появления такой возможности. В нашей лаборатории в настоящее время поставлена работа для разрешения этого интересного вопроса.

### Электронный резонанс и карбонильная связь

Значению электронного резонанса в интерпретации раман-спектров до сих пор уделялось слишком мало внимания. Так, например, видимо, именно явлением электронного резонанса объясняются в ряде случаев отклонения групповых частот от среднего значения. Чисто гомеополярная, равно как и чисто гетерополярная связь являются лишь предельными случаями валентных состояний.

В действительности имеет место суперпозиция разных валентных состояний, и волновая функция должна рассматриваться как линейная комбинация волновых функций различных структур. Наличие суперпозиции разных валентных состояний связано с общим уменьшением энергии системы и, следовательно, со стабилизацией молекулы. Это означает, что в тех случаях, где возможен электронный резонанс, он действительно имеет место, так как это энергетически выгодно.



В органических молекулах резонанс сказывается в частности в том, что наряду с четырехвалентным состоянием углерод может по условиям структуры быть трехвалентным положительным или отрицательным. Азот может существовать в четырехвалентном положительном и в двухвалентном отрицательном состоянии. Кислород, соответственно, может быть трехвалентным положительным и одновалентным отрицательным.

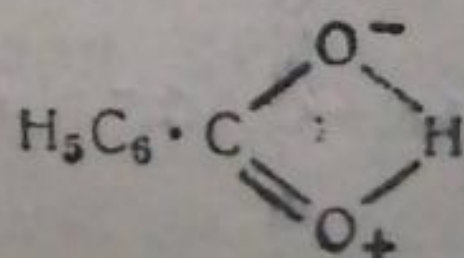
Окись углерода является простой молекулой, в которой наличие резонанса непосредственно следует из дипольных измерений, из раман-спектра и из измерений межуатомного расстояния. В этом случае идея резонанса была привлечена для интерпретации значения частоты колебания. Если бы окись углерода была построена как карбонильная группа, то она должна была бы иметь момент около  $2,7 D$ . Опытный момент  $0,12$  показывает, что в молекуле происходит компенсация ее полярности моментом обратного направления. Повидимому, это осуществляется за счет структуры  $\bar{C} \equiv O^+$ . Чисто ионная трехвалентная структура, без поляризации, дала бы момент, равный  $5,4 D$ . В действительности даже при наличии ионной структуры поляризация вызвала бы в отрицательном углероде индуцированный момент обратного направления. Мы не можем точно вычислить величину этого индуцированного момента, ибо расчет поляризуемости по методу однородного поля на расстояниях порядка  $1,1 \text{ \AA}$  явно недостаточен. Во всяком случае величина этого индуцированного момента должна лежать около  $3 D$ . Это значит, что ионная структура дает момент около  $3 D$  обратного направления. Можно, таким образом, грубо оценить долю резонансной структуры около  $50\%$ . Эту же величину дает сопоставление спектроскопических данных. Частота  $CO$  равна, как известно,  $2144 \text{ см}^{-1}$ , что отвечает коэффициенту упругой силы  $18,65 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^2$ . Карбонильная частота равна  $1710 \text{ см}^{-1}$  (ацетон), и  $f = 11,97 \cdot 10^5$ . При наличии только трехвалентной структуры частота должна приближенно равняться частоте молекулы  $N_2$ , изоэлектронной с  $CO$  и имеющей приблизительно ту же приведенную массу. Но для  $N_2$  частота равна  $2360 \text{ см}^{-1}$ , а  $f = 22,26 \cdot 10^5$ .

Считая коэффициент связи прямо пропорциональным числу валентных штрихов, мы находим, что в окиси углерода примесь трехвалентного полярного состояния имеет порядок величины  $50-60\%$ , что находится в хорошем соответствии с результатом оценки, проведенной выше. Применяя эти же соображения и для более сложных структур, мы должны ожидать понижения частоты колебаний карбонильной группы при наличии примеси  $C-O^-$  состояния и соответственно повышения частоты в случае примеси  $C \equiv O^+$  состояния.

Раман-спектры соединений, содержащих карбонильную группу, были предметом обстоятельного изучения в работах Кольрауша и Понгратца<sup>22</sup>, Каховеца и Кольрауша<sup>23</sup>, Кольрауша и Скрабала<sup>24</sup> и др. Ими дан большой экспериментальный материал, который интересно рассмотреть с точки зрения резонанса возможных структур. В таблице рассмотрены результаты Кольрауша и сотрудников для соединений типа  $RCOR_1$  (табл. 10).

$CO$ -частота очень чувствительна к природе соседних атомов, она является своего рода индикатором на электронный резонанс.

Из таблицы видно, что наибольшее понижение наблюдается, когда рядом с  $CO$ -группой находится гидроксил. Это вызвано резонансом двух кислородов, причем резонансная структура усиливается благодаря водородной связи, создающей кольцевание  $CO-OH$ -группы (chelation).





Действительно из измерений дипольных моментов известно, что свободное вращение вокруг  $C-OH$  связи в кислотах сильно заторможено, так что водород задерживается около карбонильного кислорода.

Таблица 10

Карбонильная частота в  $RCOR_1$ 

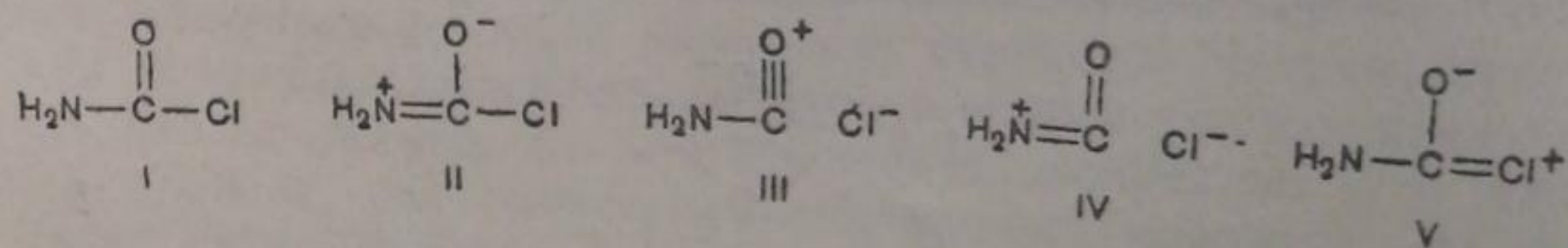
$R_1$	R						
	OH	$NH_2$	$C_6H_5$	$C_2H_5$	H	$OC_2H_5$	Cl
OH . . . . .			1647	1651	1657		
$NH_2$ . . . . .		1655	1652	1664	1671	1692	1731
$C_6H_5$ . . . . .	1647	1652	1653	1682	1696	1715	1768
$C_2H_5$ . . . . .	1651	1664	1682	1710	1722	1733	1792
H . . . . .	1657	1671	1696	1722		1715	
$OC_2H_5$ . . . . .		1692	1715	1733	1715	1743	1772
Cl . . . . .		1731	1768	1792		1772	1810

Далее легко понять, что резонанс выражен сильнее в  $C_6H_5COOH$ , чем в  $C_2H_5COOH$ , поскольку  $C=O$ -группа, может до некоторой степени резонировать с бензольным кольцом, давая частично трехвалентный углерод в орто- и пара-положении. В алифатическом ряду этот вид резонанса невозможен.

Из второго ряда таблицы видно, что  $NH_2$ -группа вызывает сильное понижение частоты  $C=O$ . Для мочевины это снижение наибольшее, благодаря заметному наличию состояния

$\bar{O}-C \begin{matrix} \swarrow +NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ . Это подтверждается

измерением дипольного момента мочевины. По данным Бергмана и Вейтцмана<sup>25</sup> он равен  $\sim 8.6 D$ , повидимому, благодаря большой доле внутриионизованной структуры. Упомянем также соответствующее раман-спектроскопическое исследование<sup>26</sup>. Повышение частоты по сравнению с нормальной величиной  $1710 \text{ см}^{-1}$  наблюдается лишь у  $NH_2-CO-Cl$ . Это вызвано тем, что хлор по способности давать отрицательный ион успешно конкурирует с азотом, обнаруживающим тенденцию к четырехвалентной структуре. Тут сосуществуют структуры:





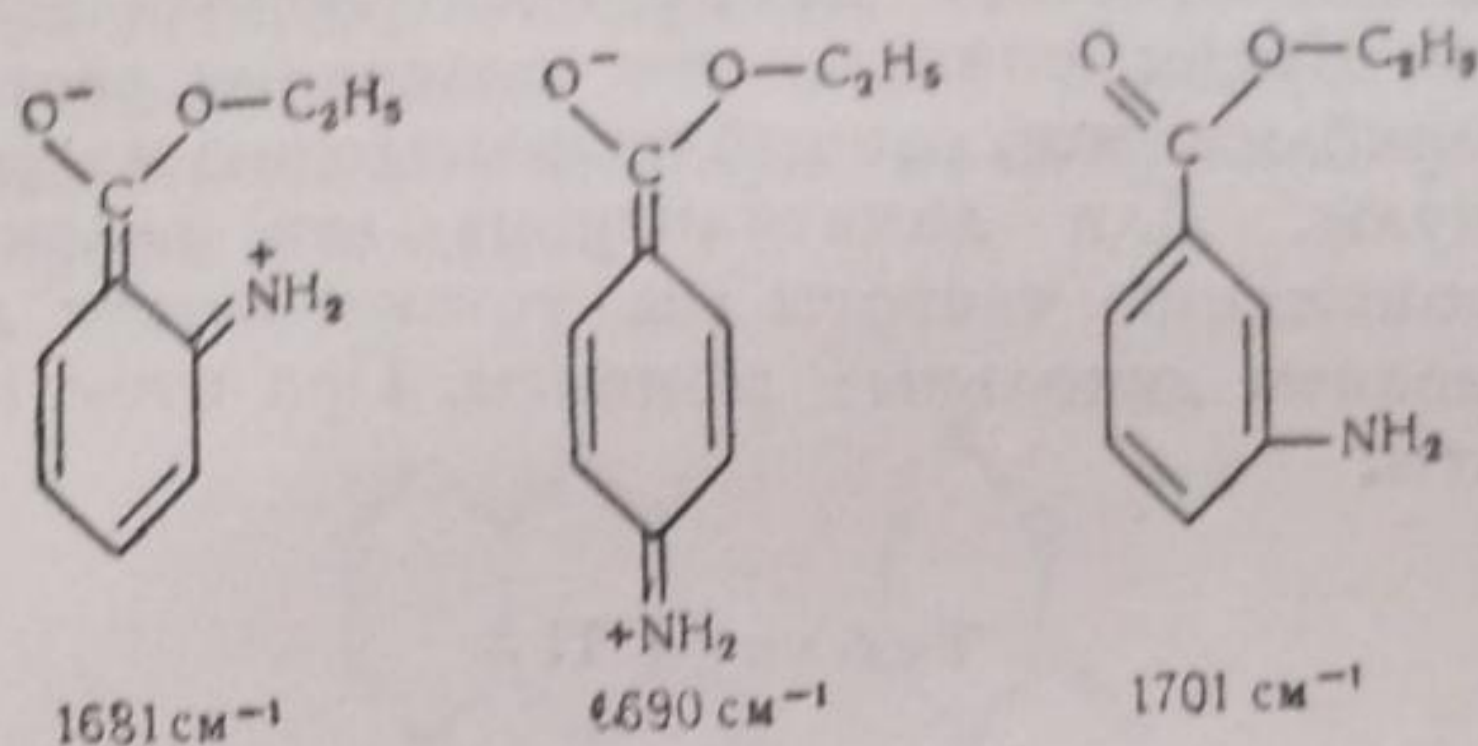
Этот метод рассмотрения в общих чертах объясняет ход частоты CO на протяжении всей таблицы. Последний столбец показывает резкое увеличение частоты в направлении сверху вниз. Понятно, что в молекуле

фосгена удельный вес структур  $\text{Cl}-\overset{\text{O}^+}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}^-$  и  $\text{Cl}^--\overset{\text{O}^+}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}$  весьма велик.

Группы OH, NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> способствуют структуре C—O<sup>-</sup>, снижая частоту, и, наоборот, наличие Cl способствует структуре C≡O<sup>+</sup>, увеличивая частоту. В рамках качественной оценки эти данные в общем укладываются в теорию резонансных структур.

Влияние бензольного кольца на резонанс, известное из измерений дипольных моментов, можно проследить на случаях орто-, мета- и пара-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Резонанс при этом может осуществиться в орто- и пара-положениях, но не в мета. Поэтому естественно ожидать снижения карбонильной частоты, главным образом, в орто- и пара-положениях<sup>27</sup>.

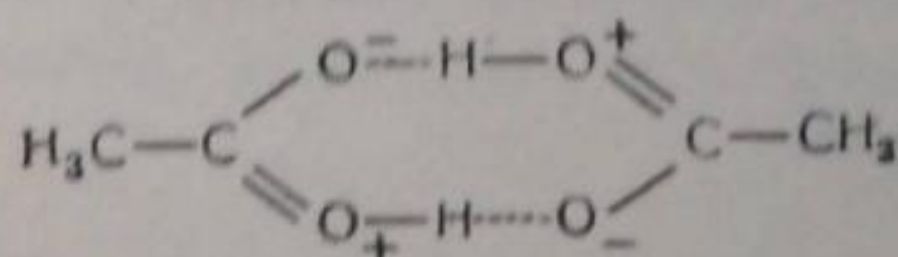


В приведенных соединениях, кроме ионной структуры внутри COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-группы, кольцо способствует снижению частоты при замещении в орто- и пара-положениях. То же относится к ONC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, где для орто- имеем частоту 1670, для пара- 1680 и для мета- 1686. Интересно, что в случае двух COOR-заместителей в бензольном кольце они не облегчают друг другу возможность резонанса. И действительно, в этих соединениях CO-частота в орто-, мета- и пара-положениях обоих заместителей практически одна и та же (1722, 1718, 1718).

В ряде случаев необходимо повышение точности измерений для решающих выводов.

В свете этих представлений целесообразно подробное изучение изоцианатов R—N=C=O, имеющих в значительной степени структуру R—N≡C—O<sup>-</sup>. В литературе есть указание на сходство структуры изоцианатов с алленами >C=C=C<. В действительности же значения частот иные, в силу резонанса. Здесь необходимо также учесть взаимодействие колебаний молекулы.

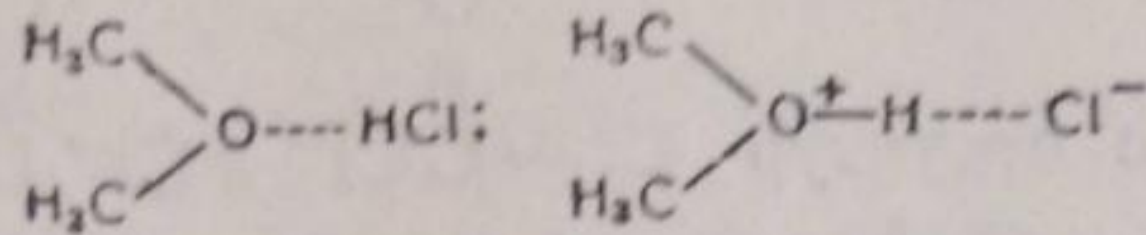
Водородная связь легко может интерпретироваться в терминах резонанса, как это видно из следующей схемы для ассоциированных двойных молекул кислот:



Притяжение водорода к карбонильному кислороду соседней молекулы облегчается тем, что благодаря резонансу этот последний частично электроотрицателен. Это и приводит к тому, что водород устанавливается между двумя кислородами на расстоянии 1,3 Å от каждого.



Точно так же легко понять водородную связь и вернеровскую схему в оксониевых соединениях, как это видно из следующей схемы:



Таким образом, оксониевая связь является результатом междумолекулярного взаимодействия, стабилизированного наличием одного резонансного состояния (водородная связь).

Результаты, полученные нами для пириновых соединений, находятся в соответствии с высказанной точкой зрения. Частоты колебаний карбонильной связи у диметилпирона и ксантона оказываются пониженными по сравнению с нормальным случаем. Если проделать несложное вычисление, подобное приведенному выше для случая окиси углерода, то можно установить соответствие между спектроскопическими и дипольными измерениями. Будем считать, что полярному состоянию отвечает момент в первом приближении, равный произведению из заряда электрона на длину молекулы. Для диметилпирона эта величина составляет около 20 D. По понижению частоты мы устанавливаем долю полярного состояния и вычисляем дипольные моменты. При этом получают следующие результаты.

Таблица 11

Вещество	Частота C=O связи	% поляр- ного со- стояния	Дипольный момент вычисл.	Дипольный момент, измеренный в бензоле	Дипольный момент, вы- численный по методу векторной суммы
Диметилпирон в воде	1661	10	4,3	4,62	2,6
Диметилпирон в воде с HCl . . . . .	1653	11	4,5	—	—
Диметилпирон в диок- сане . . . . .	1672	7	3,8	4,62	2,6
Ксантон в диоксане .	1673	7	3,4	2,94	2,2

Расчет, являясь грубо качественным, дает хорошее совпадение порядка величины момента. Следует иметь в виду необходимость учета поляризуемости, который в этом расчете не проводился. Если учесть это, то будет ясно, что лучшего совпадения нельзя и требовать<sup>1)</sup>.

1) В действительности состояние молекулы должно быть представлено функцией  $\psi$ ,

$$\psi = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2,$$

где  $a_1^2 + a_2^2 = 1$  и момент  $\mu$  равен:

$$\mu = e \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left( \sum_1^n x_i - a \right) \psi dt = a_1^2 \mu_{1x} + a_2^2 \mu_{2x} + 2a_1 a_2 e \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^* \left( \sum_1^n x_i - a \right) \psi_2 dt,$$

где  $e$  — заряд,  $a$  — координата центра тяжести положительных зарядов, индекс  $i$  означает  $i$ -тый электрон,  $n$  — полное число электронов. Наш расчет, пренебрегающий значением этого интеграла, является, таким образом, лишь грубой оценкой.

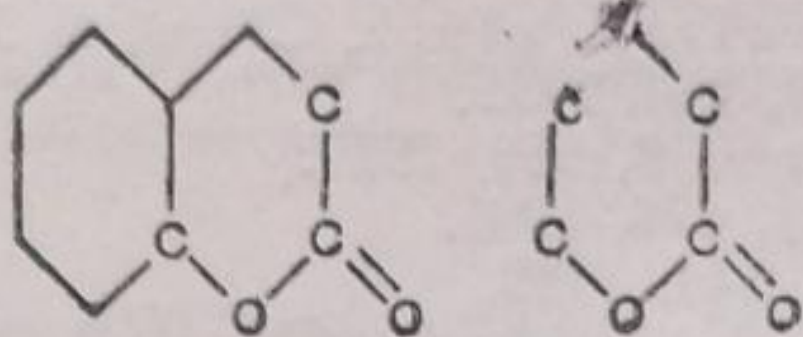


Из табл. 11 видно, что добавление HCl должно приводить к увеличению дипольного момента.

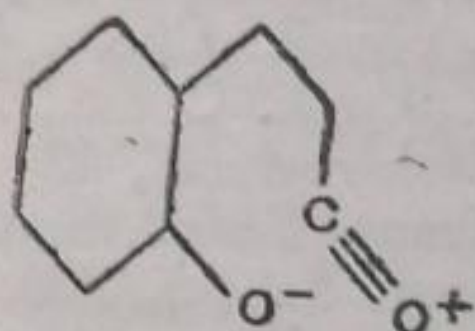
Мы видим, что небольшая примесь полярного состояния, очень незначительно понижающая частоту колебаний, сильно меняет дипольный момент. Таким образом, на значениях дипольных моментов электронный резонанс сказывается гораздо сильнее, чем в раман-спектре. Отметим, что примесь полярного состояния должна приводить и к понижению интенсивности соответствующей частоты, так как полярная связь неактивна в раман-спектре. Напротив, в инфракрасном спектре интенсивность должна возрасти.

Особое положение занимает кумарин. Здесь, несмотря на несомненное присутствие полярного состояния, частота не только не понижена, но даже повышена, по сравнению с нормальным случаем (ацетон  $1710 \text{ см}^{-1}$ , кумарин  $1737 \text{ см}^{-1}$ ).

Это, вероятно, объясняется тем, что в кумарине карбонильный и эфирный кислороды находятся в орто-положении. Соседство электроотрицательных групп (Cl,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  и т. д.), повышает карбонильную частоту, как это видно из табл. 10. Интересно, что карбонильная частота кумарина почти в точности равна таковой у сложных эфиров. Структура кумарина показывает, что эта молекула может рассматриваться как сложный эфир, замкнутый в кольцо:



Это можно сопоставить с тем, что кумарин является продуктом внутримолекулярной ангидризации кумариновой кислоты, т. е. ее лактоном. С другой стороны, повышение карбонильной частоты кумарина может быть связано со структурой



отвечающей типу „Zwitterion'a“.

Возможно, что при этом играет роль то обстоятельство, что в сложном эфире в некоторой степени представлено резонансно-ионное состояние  $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{O}^+ \cdot \text{X}^-$ .

Отметим, что карбонильная частота диметилпирона (1661) близка к частоте дифенилкетона (1656). В последнем случае резонанс осуществляется попеременно то с одним, то с другим кольцом. У диметилпирона резонанс возможен только в одном кольце, но за счет эфирного кислорода, который легче углерода переходит в трехвалентное состояние.

### Выводы

Изучены раман-спектры диметилпирона, кумарина, ксантона, кумарона и диоксана, а также оксониевых соединений диметилпирона с HCl и HBr и кумарина с HCl. Результаты рассмотрены с точки зрения теории электронного резонанса Паулинга и сопоставлены с данными Кольрауша



и других по раман-спектрам соединений, содержащих карбонильную группу.

Рассмотрен вопрос об оксониевых соединениях в свете тех же представлений.

Москва  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Лаборатория раман-эффекта

Поступило в редакцию  
28 января 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Wassiliew u. J. K. Syrkin, *Acta Physicochimica URSS*, **6**, 639, 1937; Gowind a. Rao, *Mem. Ind. Inst. Sci.*, **A 4**, 687, 1937.
2. K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, R. Seka, *Mh. Chem.*, **70**, 213, 1937.
3. A. Ross, *Proc. Roy. Soc.*, **A 113**, 208, 1926.
4. W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, **1**, 90, Leipzig, 1931.
5. M. Wolkenstein a. J. Syrkin, *Nature*, **139**, 288, 1937.
6. Kohlrausch u. Seka, *Ber.*, **71**, 985, 1938.
7. Manzoni-Ansidei, *Ric. Sci.*, **VII/1**, 314, 1936.
8. Donzelot et Chaix, *C. R.*, **202**, 551, 1936.
9. Ve kateswaran, *Curr. Sci.*, **6**, 328, 1938, цит. по Zentralblatt.
10. Villars, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4612, 1930.
11. M. Wolkenstein a. J. Syrkin, *J. Chem. Phys.*, **3**, 594, 1935.
- 12a. Venkateswaran, *Proc. Ind. Acad.*, **2**, 279, 1935.
- 12b. Kohlrausch u. Stockmair, *Z. physik. Chem.*, **B 31**, 382, 1936.
- 12c. Simon u. Fehér, *Ber.*, **69**, 214, 1935.
- 12d. Williamson, *J. Chem. Phys.*, **5**, 666, 1937.
- 12e. Médard, *J. Chem. Phys.*, **33**, 626, 1936.
- 12f. Hunter, *J. Chem. Phys.*, **6**, 544, 1938.
13. Kohlrausch u. Stockmair, *Z. physik. Chem.*, **B 31**, 352, 1936.
14. L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, *Z. physik. Chem.*, **B 35**, 29, 1936.
15. Bosche u. Manneback, *Ann. Brux.*, **54**, 230, 1934; **55**, 5, 1935.
16. Simon u. Fehér, *Z. Elektrochem.*, **42**, 688, 1936.
17. M. Wolkenstein, *Acta Physicochimica URSS*, **7**, 313, 1937.
18. Manzoni-Ansidei, *Ric. Sci.*, **VIII/2**, № 3/4, 1937.
19. Kohlrausch u. Seka, *Ber.*, **71**, 1563, 1938.
20. Edsall, *J. Chem. Phys.*, **4**, 1, 1936; Kohlrausch, *Mh. Chem.*, **68**, 349, 1936.
21. Briegeleb u. Lauppe, *Z. physik. Chem.*, **B 37**, 260, 1937.
22. Kohlrausch u. Pongratz, *Z. physik. Chem.*, **B 27**, 176, 1934.
23. Kahovec u. Kohlrausch, *Z. physik. Chem.*, **B 38**, 119, 1937.
24. Kohlrausch u. Skrabal, *Z. Elektrochem.*, **43**, 282, 1937.
25. Bergmann a. Weitzmann, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 783, 1938.
26. Anantakrishnan, *Mem. Ind. Inst. Sci.*, **5**, 200, 1937.
27. Kohlrausch u. Stockmair, *Mh. Chem.*, **66**, 316, 1935.



## ВЛИЯНИЕ СТОЛКНОВЕНИЙ НА ПОВЕДЕНИЕ СЛОЖНЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Б. С. Непорент

Исследовалось влияние посторонних газов и растворителя на квантовый выход флуоресценции анилина при монохроматическом возбуждении. Показано, что в области возбуждения со стороны коротких волн химически неактивные посторонние газы и растворители повышают квантовый выход. Химически активный кислород вызывает тушение, величина которого уменьшается при увеличении колебательной энергии возбужденной молекулы анилина. Доказано, что падение квантового выхода флуоресценции в парах анилина, при уменьшении возбуждающих длин волн, обусловлено преддиссоциацией. Обсужден механизм стабилизирующего действия посторонних частиц и предложены формулы, позволяющие вычислить из данных опыта вероятности испускания и распада, а также эффективности стабилизирующих столкновений. Произведены соответствующие расчеты и показано удовлетворительное согласие с данными опыта.

Наблюдения тушения флуоресценции, зависимости индуцированной преддиссоциации от давления и др. являются испытанным методом для получения сведений о механизме процессов, происходящих при столкновениях молекул с другими частицами. В настоящее время эти методы применяются, главным образом, к сравнительно простым двух- и трехатомным молекулам; представляло поэтому интерес проследить влияние столкновений на поведение возбужденных сложных молекул, существенной особенностью которых является наличие многих собственных колебаний, обусловленных большим числом степеней свободы. Исследование взаимодействия собственных колебаний имеет значение для понимания химического поведения сложных молекул, в частности — явления мономолекулярного распада. Из сложных молекул группа ароматических соединений представляет собой наиболее благоприятный объект для исследований такого рода, благодаря наличию тонкой структуры спектра поглощения, столь редкой у сложных молекул, и способности флуоресцировать во всех агрегатных состояниях.

Параллельное изучение спектров ароматических соединений в парах и растворах уже давно привлекало внимание исследователей, однако противоречивость результатов затрудняла постановку систематических наблюдений. Так, Видеман и Шмидт<sup>1</sup>, изучавшие ароматические соединения с конденсированными ядрами, и Эльстон<sup>2</sup>, подробно исследовавший антрацен, обнаружили флуоресценцию в обоих агрегатных состояниях. Работы же Диксона<sup>3</sup> с простыми производными бензола и Кенигсбергера и Купферера<sup>4</sup> со сложными ароматическими соединениями привели авторов к выводу, что вещества, флуоресцирующие в растворах, не флуоресцируют в парах. Маршу с сотрудниками<sup>5</sup> удалось окончательно показать, что большинство простых производных бензола флуоресцирует в обоих агрегатных состояниях. Авторы, однако, указывают, что, при равных объемных концентрациях, флуоресценция растворов всегда более интенсивна, чем флуоресценция паров. Выяснению причин этого явления посвящена настоящая работа.

В качестве основного объекта исследования была выбрана молекула анилина  $C_6H_5-NH_2$ , ультрафиолетовый спектр которой, по сравнению с остальными простыми производными бензола, наиболее смещен в красную сторону, что существенно облегчает исследование.



## Спектры поглощения и флуоресценции анилина

Спектр поглощения паров, по данным Савара<sup>6</sup>, состоит из большого числа линий, группирующихся в полосы, лежащие между 2980—2632 Å, с разностями частот, характерными для фенильного радикала. Начиная с 2700 Å, полосы становятся диффузными и при 2632 Å переходят в континуум (Масао Горио<sup>7</sup> проследил диффузные полосы до 2550 Å).

В интервале 2400—2100 Å континуум образует максимум, который Герцберг<sup>8</sup> связывает с электронным переходом в аминогруппе. Действительно, Прилежаева<sup>9</sup> обнаружила в этом интервале спектра поглощения полосы с разностями частот, характерными для аминогруппы.

В растворах спектр поглощения не имеет тонкой структуры, полосы проявляются в виде максимумов, и весь спектр смещается несколько в красную сторону по сравнению со спектром паров. Смещение спектра зависит от природы растворителя и достигает 50—100 Å<sup>10</sup>.

Спектр флуоресценции паров, по данным Марша<sup>5</sup>, имеет сплошной характер и расположен в области 2900—3900 Å, с максимумом около 3150 Å. С коротковолновой стороны на фоне сплошного спектра заметно несколько слабых полос между 2937—3191 Å.

По исследованиям, проведенным в нашей лаборатории Вартаньяном<sup>11</sup>, при малых упругостях паров и определенных условиях возбуждения, спектр флуоресценции имеет отчетливо дискретный характер.

Следует упомянуть еще об обнаруженной Прилежаевой<sup>12</sup> антистоксовой флуоресценции паров анилина.

Спектр флуоресценции растворов несколько смещен в красную сторону по сравнению с парами так же, как и спектр поглощения.

## Экспериментальная часть

Предварительные исследования показали, что область возбуждения флуоресценции растворов анилина (от 2950 Å до 2100 Å — предела прозрачности растворителя) распространяется в сторону коротких волн значительно дальше, чем у паров (2950—2500 Å).

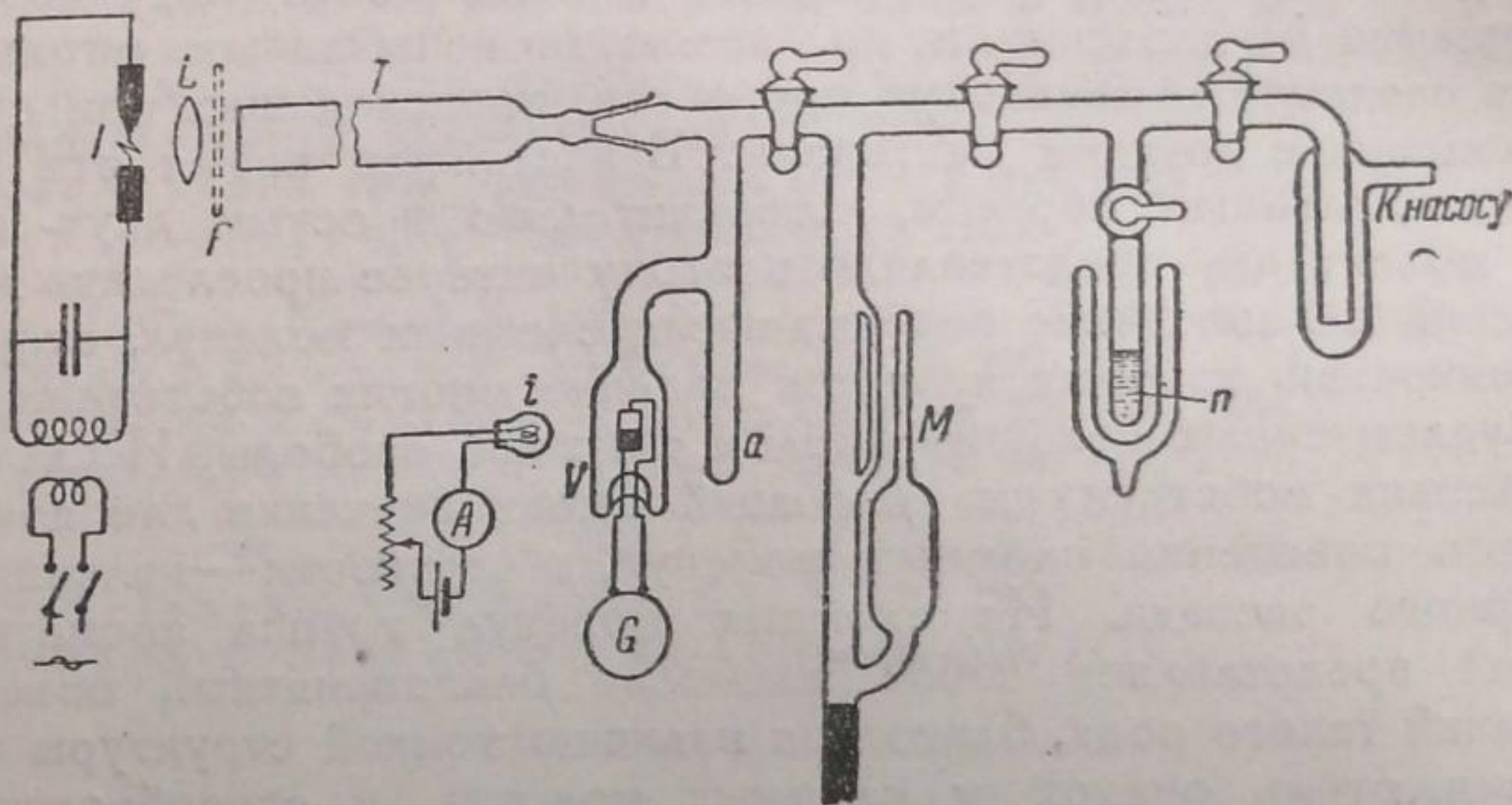


Рис. 1. Схема установки для исследования фотодиссоциации паров

Наиболее естественным было предположение, что влияние растворителя сводится к затруднению или полному прекращению фотодиссоциации, наличие которой в парах приводит к ослаблению и исчезновению флуоресценции. Поскольку, однако, размытие спектра поглощения не является в случае многоатомных молекул однозначным критерием наступления диссоциации, необходимы были специальные исследования, достоверно подтверждающие наличие фотодиссоциации в парах анилина.

**Исследование фотодиссоциации. Методика.** Для исследования использовалась манометрическая методика.

Пары анилина, впускаясь в кварцевую трубку *T* (рис. 1), освещались параллельным пучком света от конденсированной искры *I*. Фильтр *F* позволял удалять коротковолновые линии из спектра искры. Упругость паров задавалась температурой отрезка *n*. Изменения упругости регистрировались термоэлектрическим вакуумметром *V*. После вымораживания продуктов распада в отрезке *a*, упругость неконденсировавшихся при  $-180^{\circ}\text{C}$  газов измерялась манометром Мак-Леода.

Сопоставление показаний манометров позволяло оценить количества водорода и тяжелых газов в смеси.



Результаты. Освещение паров производилось при упругости порядка сотых долей миллиметра (температура жидкого анилина  $15^{\circ}\text{C}$ ).

Линии  $2937\text{ \AA}$ ,  $2800\text{ \AA}$  искры Mg не вызывают заметных изменений давления.

Группа линий цинка между  $2802\text{ \AA}$  и  $2502\text{ \AA}$  вызывает в течение 30 мин. падение давления примерно вдвое. Выделяется очень мало неконденсирующихся газов ( $8 \cdot 10^{-4}\text{ мм}$ ). Этот факт приводит к выводу, что продукты распада весьма мало летучи или адсорбируются стенками трубы. К числу легко адсорбирующихся продуктов принадлежит гидразин, целиком адсорбирующийся стенками при распаде аммиака<sup>13</sup>. Для выяснения наличия гидразина в сосудик, в котором в течение 4 час. пары анилина освещались линиями  $2801\text{--}2502\text{ \AA}$  искры Zn, вводился чувствительный реактив на гидразин — аммиачный раствор серебра, показавший слабое, но отчетливое помутнение — реакцию на гидразин.

Суммарный свет искры Zn — линии  $2801\text{--}2502\text{ \AA}$  и  $2139\text{--}2026\text{ \AA}$  вызывает за 30 мин. резкое повышение давления в системе. Количество неконденсирующихся газов равно  $5 \cdot 10^{-3}\text{ мм}$ . Сопоставление показаний манометра Мак-Леода и вакуумметра показывает, что смесь газов состоит в значительной части из водорода, если принять, что второй компонент смеси — азот. Последнее предположение обосновывается тем, что азот является единственным, кроме водорода, неконденсирующимся в жидком воздухе газом из возможных продуктов распада анилина.

Суммируя полученные результаты, можно считать, что поглощение парами анилина света в области  $2950\text{--}2800\text{ \AA}$  не вызывает заметной фотодиссоциации, поглощение в области  $2800\text{--}2500\text{ \AA}$  приводит к отрыву аминогрупп (рекомбинирующих и гидразин), а еще более короткие волны  $\lambda < 2500\text{ \AA}$  вызывают, кроме этого, сложные фотохимические процессы, анализ которых выходит за рамки настоящей работы.

### Спектральные исследования

а) Для исследования области возбуждения флуоресценции, а также зависимости вида и яркости спектра флуоресценции от длины волны

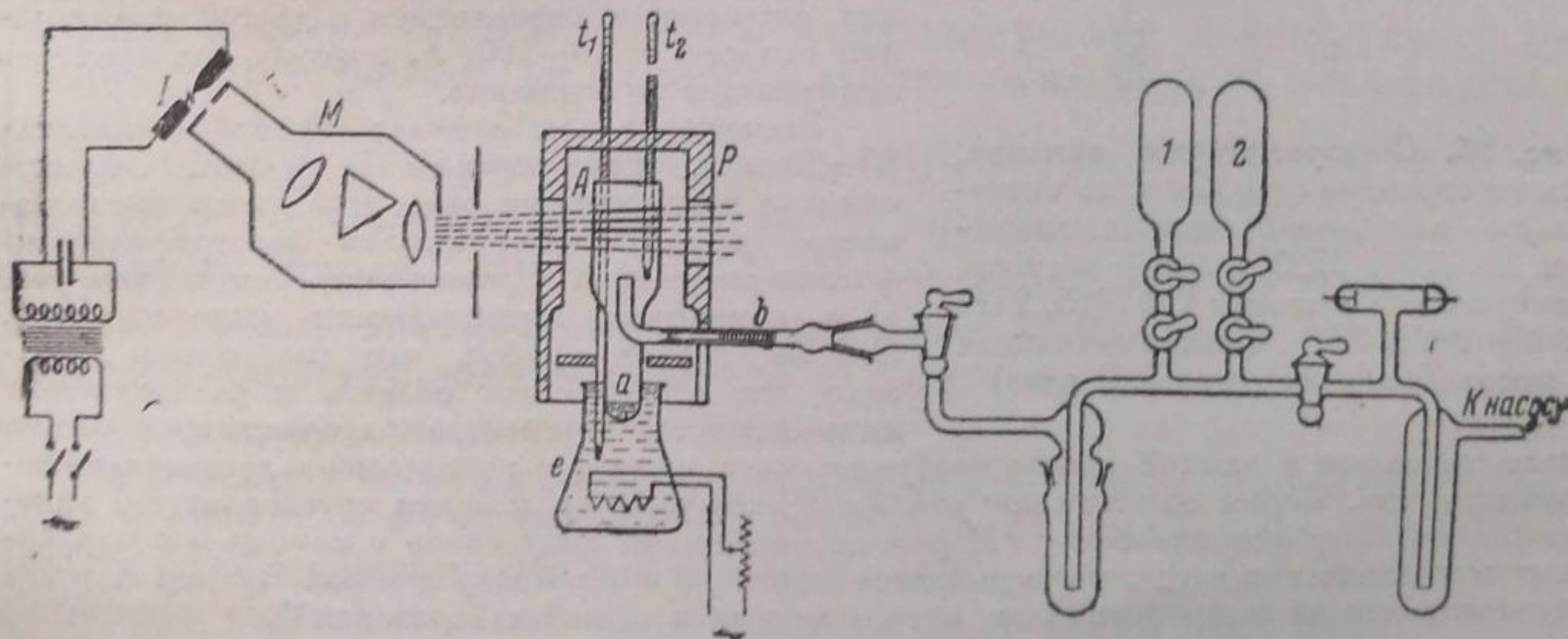


Рис. 2. Схема установки для исследования флуоресценции

возбуждающего света и введения посторонних газов был использован метод „скрещенных спектров“, применявшийся Терениным<sup>14</sup> для аналогичных исследований в парах солей.

Схема установки приведена на рис. 2. Свет конденсированной искры I разлагается монохроматором M (светосилы 1:5) и в виде ряда монохроматических пучков попадает в рабочую часть сосудика A. Фотографирование флуоресценции производится перпендикулярно ходу возбуждающих пучков спектрографом (светосилы 1:2,5) или фотокамерой (с флуоритовым объективом светосилы 1:3). Спектрограф и камера на рисунке не изображены. Сосудик, применявшийся для опытов, — квадратного сечения  $2 \times 2\text{ см}$ , сделан из полированного плавленого кварца. Анилин вводился в отросток a и обезгаживался для-



гельной откачкой диффузионным насосом. Во время работы отросток *b* помещался в бинне с подогреваемой водой или кипящим сероуглеродом для создания температуры  $46,5^\circ\text{C}$  (упругость паров анилина равна 1,6 мм), что обеспечивало постоянство температуры

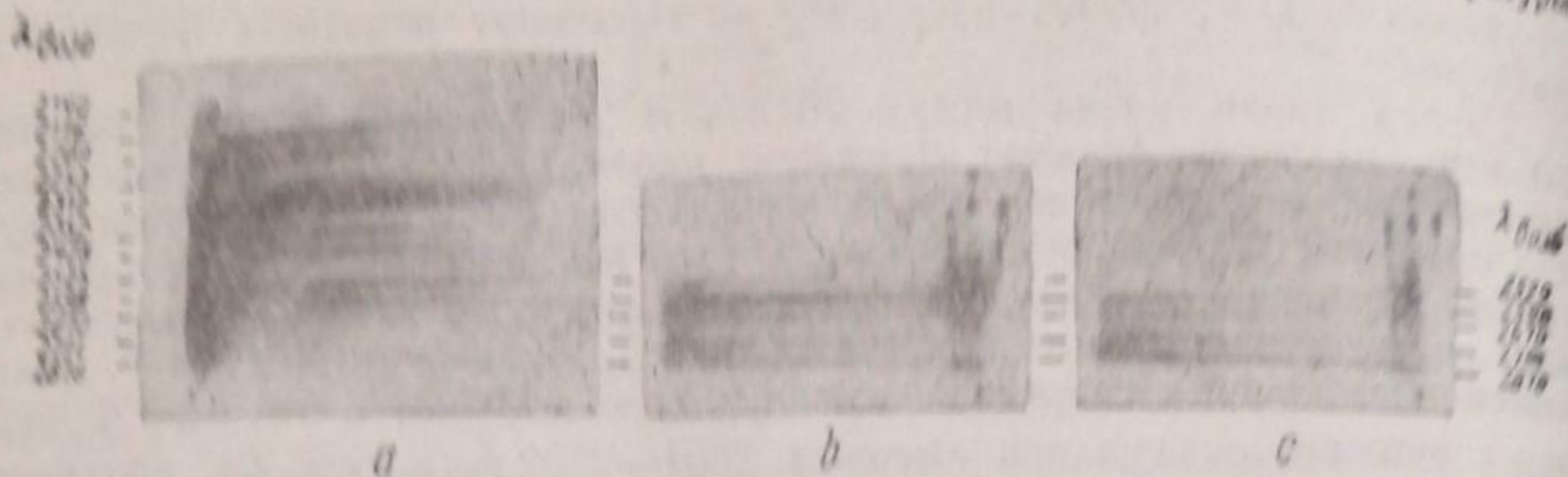


Рис. 35. Флуоресценция анилина, фотографии пучков при возбуждении искрой  $\text{Sb}$ : *a* — раствор в гексане  $0,0001\text{ N}$ ; *b* — пары 1,7 мм + 700 мм  $\text{NH}_3$ ; *c* — пары 1,7 мм. (Увеличено в 2 раза)

до  $0,1^\circ\text{C}$ . Рабочая часть поддерживалась при  $70^\circ\text{C}$  печкой *P*, снабженной отверстиями для пропускания возбуждающего света и фотографирования флуоресценции. С помощью отростка *b* сосудик соединялся с вакуумной установкой, в которой предусмотрена защита в сосудик посторонних газов из баллонов 1 и 2. Для предотвращения перегонки анилина в холодные части установки, отросток *b* снабжен внутренним сухим затвором. Давление посторонних газов достигало 1 ат и измерялось обычным ртутным манометром.

Для исследования флуоресценция растворов применялась та же установка, что и для паров. Отросток *b* рабочего сосудика отклонялся от вакуумной установки и служил для введения раствора в сосудик, опрокинутый рабочей частью вниз.

Исследовались растворы в типичном нейтральном растворителе — гексане и в сильно полярной — воде. Концентрация составляла  $1/10\ 000\ \text{N}$ , что по объемной концентрации отвечает давлению паров 1,7 мм.

Растворители слабо флуоресцируют, но их флуоресценция в 50—100 раз слабее флуоресценции растворов и расположена в другой спектральной области:  $4000\text{—}5000\ \text{Å}$ , поэтому она может не приниматься во внимание.

Экспозиция при снимках камерой составляла 10—30 мин., спектрографом 1—3 часа. Образцы снимков приведены на рис. 3. Промер интенсивностей производился методом фотографического фотометрирования. Сравнивались снимки камерой, т. е. суммарные интенсивности флуоресценции. Это не вносит ошибок, так как опыты показали, что спектральная область и распределение интенсивностей в спектре флуоресценции весьма

мало меняются с длиной волны возбуждающего света и с изменениями давления постороннего газа. Серия снимков при изменяющихся условиях и марки интенсивностей наносилась на одну фотопластинку. Марки интенсивности получались с помощью почерченных металлических сеток, помещавшихся вплотную к объективу камеры. Промер снимков производился на микрофотометре, изготовленном в нашей лаборатории<sup>15</sup>.

Фотографическое фотометрирование является вообще недостаточно точным методом. В наших условиях неточность усугубляется непостоянством источника света — искры. Для уменьшения этих ошибок на каждом снимке, кроме пучков флуоресценции, фотометрировался также блик света искры, рассеянного стенкой сосудика, и вводились соответствующие поправки.

Для анализа результатов опытов по влиянию посторонних газов и растворителя на флуоресценцию паров анилина оказалось необходимым произвести промер коэффициентов поглощения паров для возбуждающих флуоресценцию линий искры  $\text{Sb}$ . Коэффициенты поглощения для раствора были взяты из работы Клингштедта<sup>16</sup>. Кроме измерения значений коэффициента поглощения паров, исследовалось также действие посторонних газов на коэффициенты поглощения линий искры  $\text{Sb}$ .

Для исследований использовался тот же сосудик, что и при изучении флуоресценции. Упругость паров составляла 5 мм, температура рабочей части сосудика  $-80^\circ\text{C}$ . Искра  $\text{Sb}$

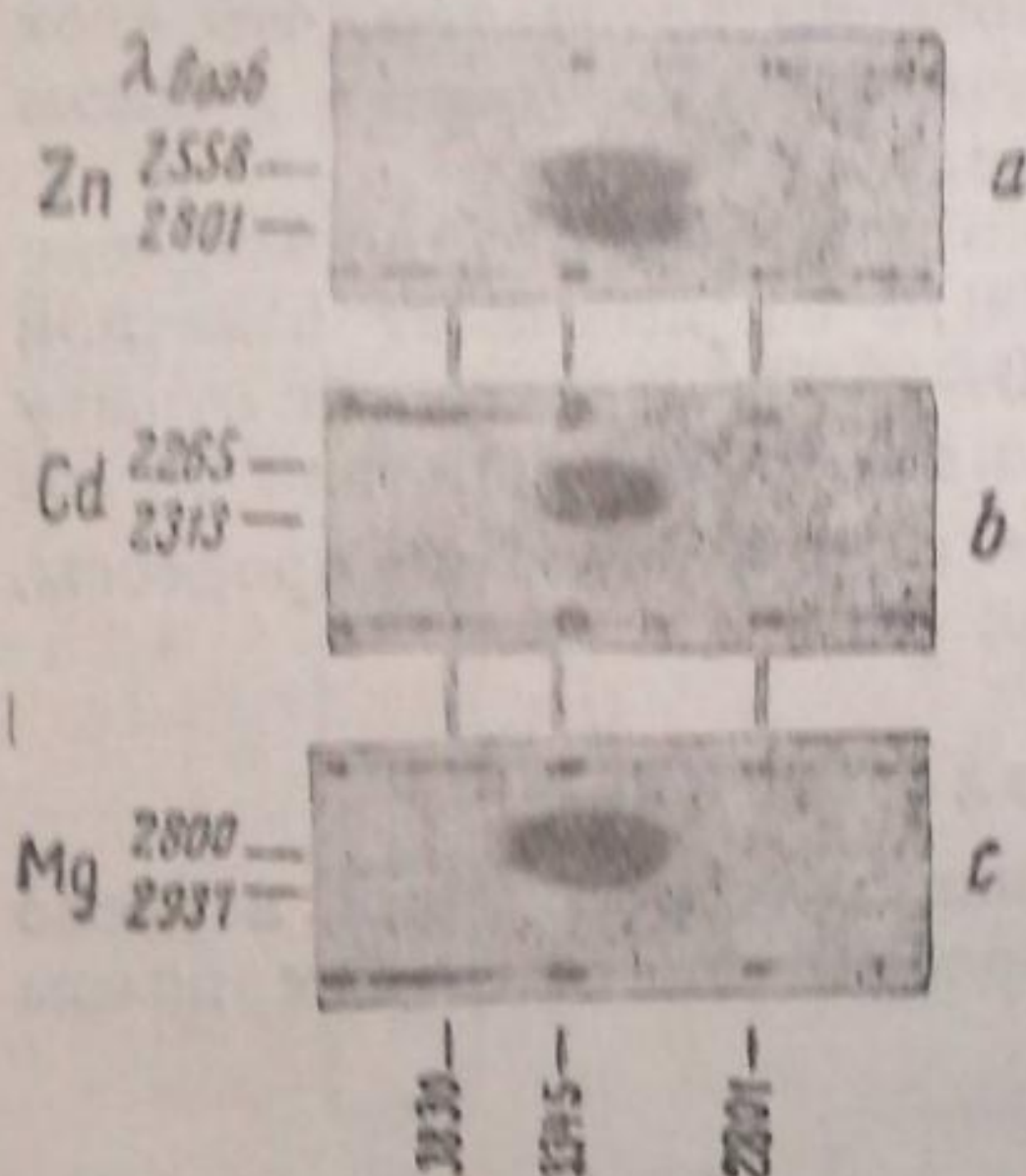


Рис. 36. Флуоресценция анилина, спектрограммы (скрещенные спектры): *a* — пары, возбужденные линиями  $\text{Zn}$  2801, 2558; *b* и *c* — раствор, возбужденные линиями  $\text{Cd}$  2265, 2313 и  $\text{Mg}$  2800, 2937. Спектр сравнения искра  $\text{Zn}$ . (Увеличено в 2 раза)



фотографировалась сквозь сосудик малым спектрографом Fuess'a. Марки интенсивности получались с помощью ступенчатого фильтра, изготовленного путем испарения сурьмы на кварцевую пластинку. Неустойчивость режима искры исключалась введением поправки по интенсивностям линий, расположенных заведомо вне области поглощения паров.

Во всех проводившихся исследованиях использовался анилин фирмы Кальбаум, предварительно перегнанный. Посторонние газы получались следующими способами: водород — электролитически, окись углерода — действием серной кислоты на муравьиную, этилен — дегидратацией этилового спирта фосфорной кислотой, кислород — нагреванием  $\text{KMnO}_4$ , азот — разложением азидов натрия, аммиак — нагреванием смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{CaO}$  и дициан — нагреванием цианистой ртути. Все газы до поступления в эвакуированные баллоны проходили для очистки соответствующие поглотители и содержались в баллонах над осушающими веществами — пятиокисью фосфора или натриевым зеркалом. Вода для работы в растворе очищалась перегонкой слабого раствора перманганата калия, непосредственно перед опытом. Гексан — кальбаумовский продукт — промывался во встряхивающем приборе серной кислотой, щелочью и раствором перманганата калия. Промытый водой продукт сушился перегонкой над металлическим натрием. Полученный гексан прозрачен до  $2200 \text{ \AA}$ , вода — до  $2000 \text{ \AA}$ .

б) Результаты. I. Спектр флуоресценции. В согласии с данными других авторов спектр флуоресценции паров расположен в области  $2900\text{--}3800 \text{ \AA}$  и имеет сплошной характер.

Спектр флуоресценции, возбуждаемый линией  $\text{Zn} - 2801 \text{ \AA}$  (скрещенные спектры), обнаруживает три слабые полосы около  $2937, 2980, 3038 \text{ \AA}$ . В спектре, возбуждаемом линией  $\text{Zn} 2558 \text{ \AA}$ , эти полосы отсутствуют, однако они появляются в присутствии  $700 \text{ мм}$  аммиака. В остальных спектрах, возбужденные в различных областях поглощения, совершенно идентичны.

В растворах спектр флуоресценции имеет тот же вид, что и в парах, но полосы отсутствуют. Область распространения спектра в гексане:  $2950\text{--}3950 \text{ \AA}$ , в воде:  $3110\text{--}3900 \text{ \AA}$ . Таким образом, спектр флуоресценции в гексане сдвинут по сравнению с парами примерно на  $50 \text{ \AA}$  в красную сторону, в воде — на  $100 \text{ \AA}$ . Область распространения и вид спектра флуоресценции не зависят от длины волны возбуждающего света.

II. Коэффициенты поглощения. Результаты измерения молекулярных коэффициентов поглощения для паров анилина приведены ниже в табл. 1. Специальные измерения показали, что введение в сосудик с парами анилина  $700 \text{ мм}$  аммиака, наиболее сильно действующего на флуоресценцию анилина, не оказывает заметного влияния на коэффициент поглощения паров анилина.

III. Область возбуждения и квантовый выход флуоресценции. Область возбуждения флуоресценции в парах анилина расположена между  $2950$  и  $2500 \text{ \AA}$ . В растворах в воде и в гексане область возбуждения начинается также около  $2950 \text{ \AA}$ , но продолжается в сторону коротких волн значительно дальше — до предела прозрачности растворителя, т. е. примерно до  $2200 \text{ \AA}$ .

Пользуясь для возбуждения флуоресценции в растворах, кроме искры  $\text{Sb}$ , также искрами  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$ , мы смогли вычислить относительные квантовые выходы флуоресценции, так как в нашей лаборатории были в свое время промерены термоэлементом интенсивности ряда линий этих искр. Сопоставляя эти данные с измеренными нами относительными интенсивностями флуоресценции, возбуждаемой этими линиями, и с соответствующими значениями коэффициента, взятыми из работы Клингштедта<sup>16</sup>, мы получили возможность вычислить относительный квантовый выход флуоресценции в растворах. При расчете были использованы данные для раствора анилина в гексане. Результаты приведены на кривой 1 рис. 4 (d). Пользуясь этой кривой, легко получить значения квантового выхода флуоресценции в растворе для интересующего нас случая возбуждения линиями искры  $\text{Sb}$ , а сопоставление относительных интенсивностей флуоресценции в парах и растворах позволяет, при учете различия в значениях коэффициента поглощения, вычислить относительные квантовые



выходы флуоресценции и для паров. При этом предполагается, что квантовый выход флуоресценции, возбуждаемой линией  $Sb$   $2878 \text{ \AA}$ , не меняется при переходе от паров к растворам. Обоснование этого предположения приведено ниже (см. стр. 978). Результаты измерений интенсивностей флуоресценции, коэффициентов поглощения и вычислений квантового выхода флуоресценции сведены в табл. 1. Кроме данных для раствора и паров, в таблице приведены также данные, относящиеся к смеси 1,5 мм паров анилина и 700 мм постороннего газа — аммиака. В каждом случае даны относительные значения интенсивности флуоресценции — за  $100\%$

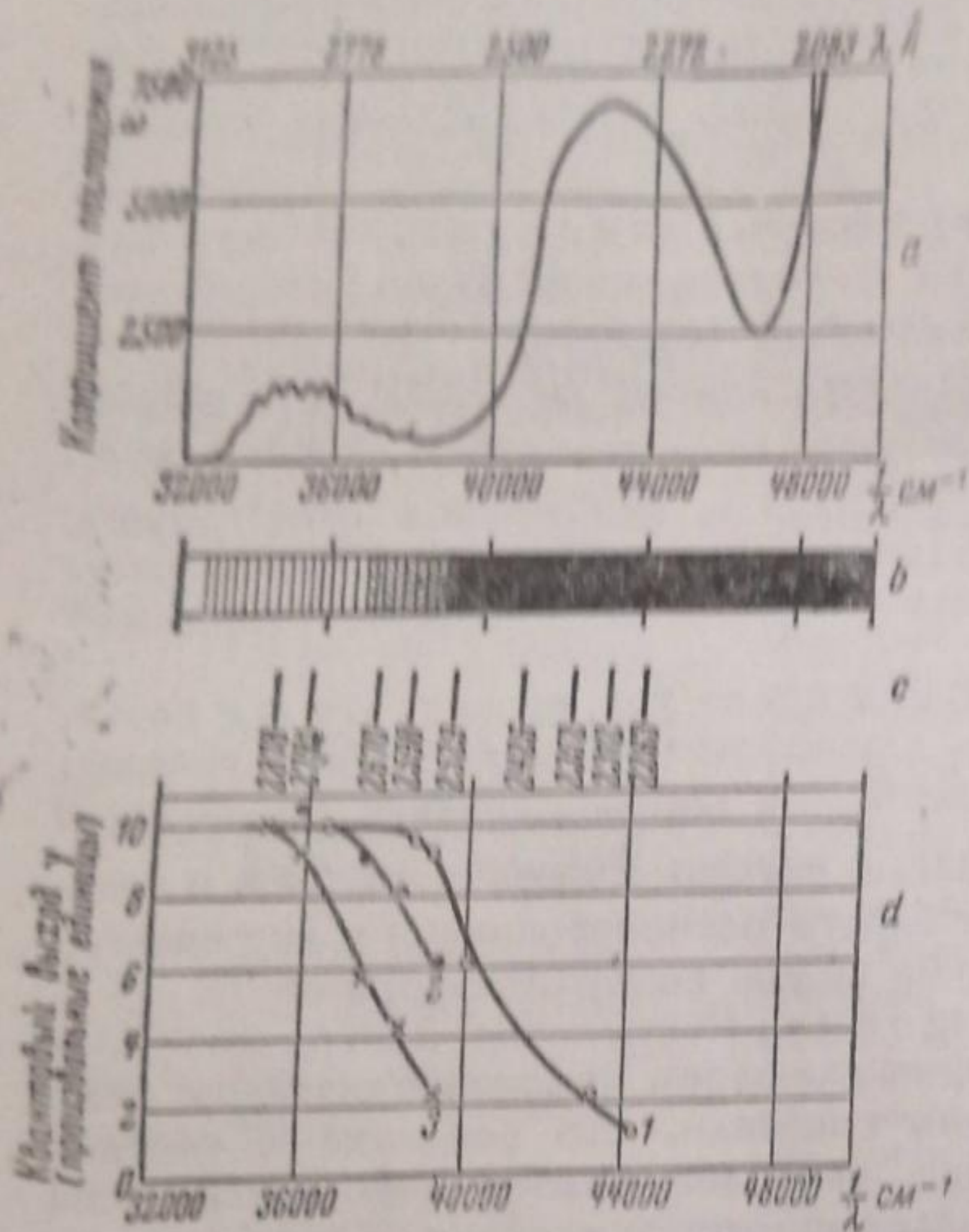


Рис. 4. *a* — кривая поглощения раствора анилина в гексане по Клингштедту; *b* — схема спектра поглощения паров; *c* — положение возбуждающих линий искры  $Sb$ ; *d* — квантовые выходы флуоресценции анилина: 1 — раствор в гексане; 2 — пары + 700 мм  $NH_3$ ; 3 — пары

принята интенсивность флуоресценции, возбуждаемой линией  $2878 \text{ \AA}$ . Для флуоресценции, возбужденной этой линией, квантовый выход, как указывалось выше (см. также стр. 978), принят во всех случаях одинаковым.

Таблица 1

Относительные интенсивности и квантовые выходы флуоресценции анилина в парах и растворах

$\lambda_{возб}$ в $\text{\AA}$	2878	2791	2670	2598	2529	2426	2352	2312	
Относительная интенсивность флуоресценции	Раствор (измерено)	100	75	73	75	125	96	120	260
	Пары + 700 мм $NH_3$ (измерено)	100	97	120	134	119	оч. сл.	0	0
	Пары (измерено)	100	89	77	70	42	0	0	0
Коэффициент поглощения	Раствор (по Клингштедту)	1470	1170	600	420	890	—	—	—
	Пары (измерено)	810	795	590	480	575	—	—	—
Относительный квантовый выход	Раствор (кривая рис. 4)	10	10	10	9,8	7,5	—	—	—
	Пары + 700 мм $NH_3$ (вычислено)	10	10,5	9,1	8,1	6,1	—	—	—
	Пары (вычислено)	10	9,2	5,8	4,2	2,2	—	—	—



Относительные квантовые выходы для паров анилина и паров с примесью аммиака приведены на кривых 3 и 2 рис. 4 (d). На рис. 4 (a, b, c) приведены для сопоставления спектры поглощения раствора анилина в гексане и паров, а также расположение линий искры Sb, использованных для измерений. Из полученных данных следует отметить, что квантовый выход флуоресценции паров начинает уменьшаться значительно раньше, чем появляется диффузность в полосах поглощения, что в растворах флуоресценции возбуждается даже и в области поглощения 2400—2200 Å, приписываемой аминогруппе (см. стр. 966), и, что особенно интересно, введение постороннего газа не тушит флуоресценцию паров, а значительно ее усиливает. Это явление было специально исследовано.

IV. Действие посторонних газов на флуоресценцию паров анилина. По характеру воздействия на интенсивность флуоресценции паров анилина посторонние газы резко делятся на две группы. Первая группа —  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$  и  $NH_3$  не оказывает никакого воздействия на яркость флуоресценции, возбужденной в области 2950—2800 Å, и вызывает увеличение яркости — усиление флуоресценции, возбуждаемой в области 2800—2500 Å. Усиливающее действие быстро растет с уменьшением длины волны возбуждающего света, при больших давлениях посторонних газов даже появляются слабые следы свечения, возбужденного в области 2500—2400 Å.

Обнаруженная независимость интенсивности флуоресценции, возбуждаемой линией 2878 Å (беспорядочный разброс точек около среднего значения), позволила достигнуть значительного уточнения данных опыта путем отсчета интенсивностей флуоресценции, возбуждаемой остальными линиями, относительно интенсивности при возбуждении 2878 Å. Это практически совершенно исключает ошибки, связанные с неустойчивостью режима искры с большей точностью, чем фотометрирование блика рассеянного света искры.

Результаты измерений приведены на рис. 5, 6 и 7. Для удобства сравнения давления посторонних газов пересчитаны на числа столкновений с молекулой анилина (расчет см. на стр. 978 и 979), которые отложены по оси абсцисс. Соответствующие давления также указаны на каждом графике. По оси ординат отложены „относительные усиления“ флуоресценции — величины  $F = \frac{I_p - I_0}{I_0}$ , где  $I_p$  — интенсивность в присутствии  $p$  мм постороннего газа,  $I_0$  — в отсутствии его.

Ко второй группе посторонних газов, тушащих флуоресценцию анилина, относятся  $O_2$  и  $(CN)_2$ . При этом дициан под влиянием ультрафиолетового света быстро полимеризуется или реагирует с анилином, и стенки сосудика покрываются непрозрачным налетом, что исключает возможность количественных измерений. Кислород же, несмотря на ярко выраженную способность окислять анилин<sup>1)</sup>, не дает заметных загрязнений стенок сосудика даже при длительном освещении. Измерения тушения флуоресценции кислородом были произведены при возбуждении линиями 2878, 2791, 2670 и 2598 Å искры Sb. Флуоресценция, возбуждаемая линией 2529 Å, вообще слабая, при тушении начинает сливаться с фоном рассеянного света. Результаты измерений приведены на рис. 8. По оси абсцисс отложены, как и на рис. 5, 6 и 7, давления кислорода и соответствующие числа столкновений, по оси ординат — значения  $\frac{I_p}{I_0}$ .

Из рисунка легко видеть, что с увеличением кванта света, поглощенного молекулой анилина, тушащее действие кислорода уменьшается. Объяснения этому, как и закономерностям, обнаруженным в опытах по усилению флуоресценции, следует искать в уменьшении времени

<sup>1)</sup> На свету при доступе воздуха жидкий анилин быстро темнеет.



жизни возбужденной молекулы, связанном с возрастанием вероятности диссоциации.

Следует еще заметить, что предварительные опыты показали, что, как и следовало ожидать, интенсивность флуоресценции паров быстро

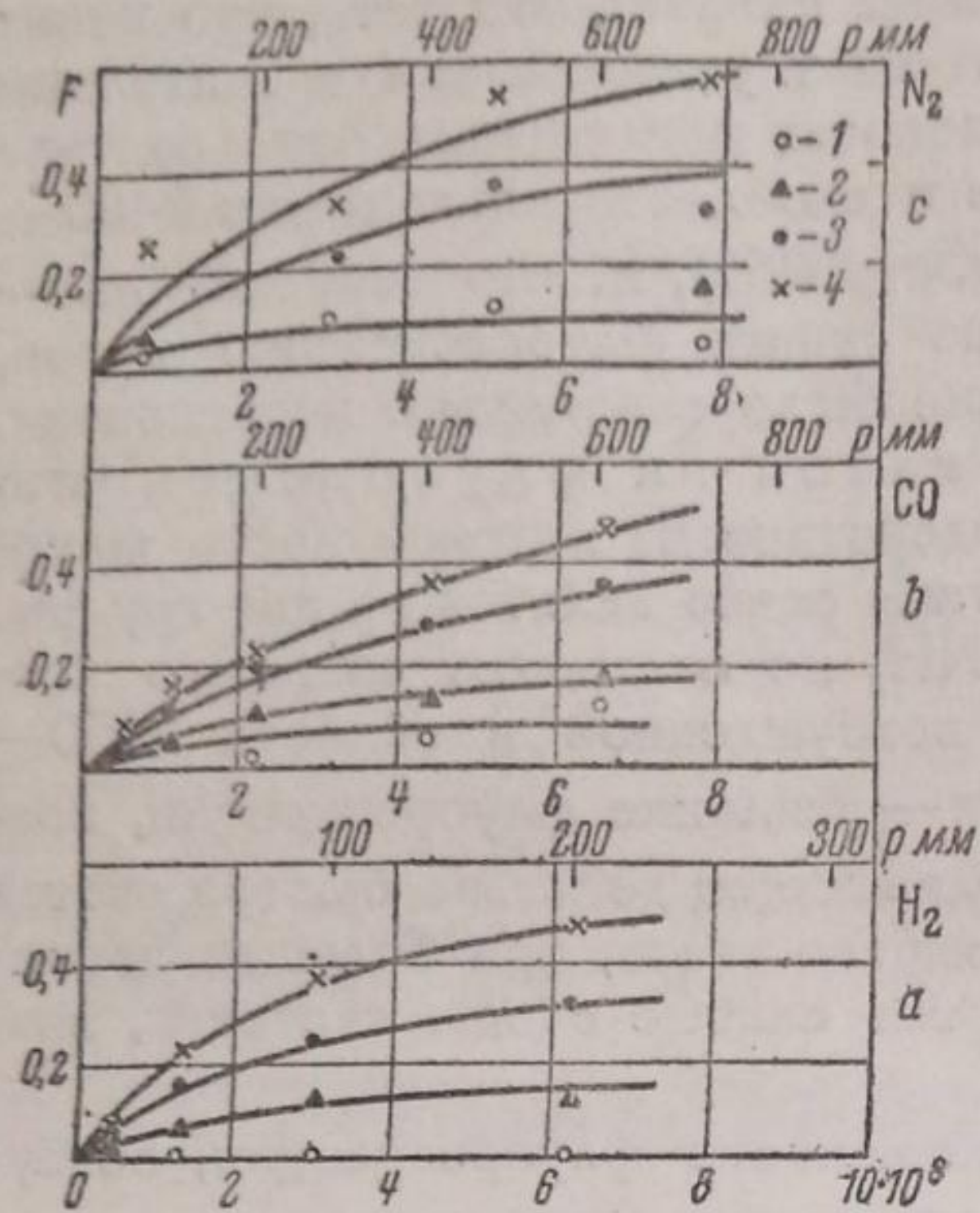


Рис. 5. Кривые усиления флуоресценции паров анилина посторонними газами. По оси ординат отложены относительные усиления, по оси абсцисс — снизу числа столкновений в секунду, сверху — давления посторонних газов в мм. 1 —  $\lambda_{возб} = 2791 \text{ \AA}$ ; 2 —  $\lambda_{возб} = 2670 \text{ \AA}$ ; 3 —  $\lambda_{возб} = 2598 \text{ \AA}$ ; 4 —  $\lambda_{возб} = 2529 \text{ \AA}$ ; а — водород, б — окись углерода, с — азот

убывает с температурой. Скорость убывания возрастает с уменьшением длины волны возбуждающего света. Это явление служит объектом дальнейших исследований.

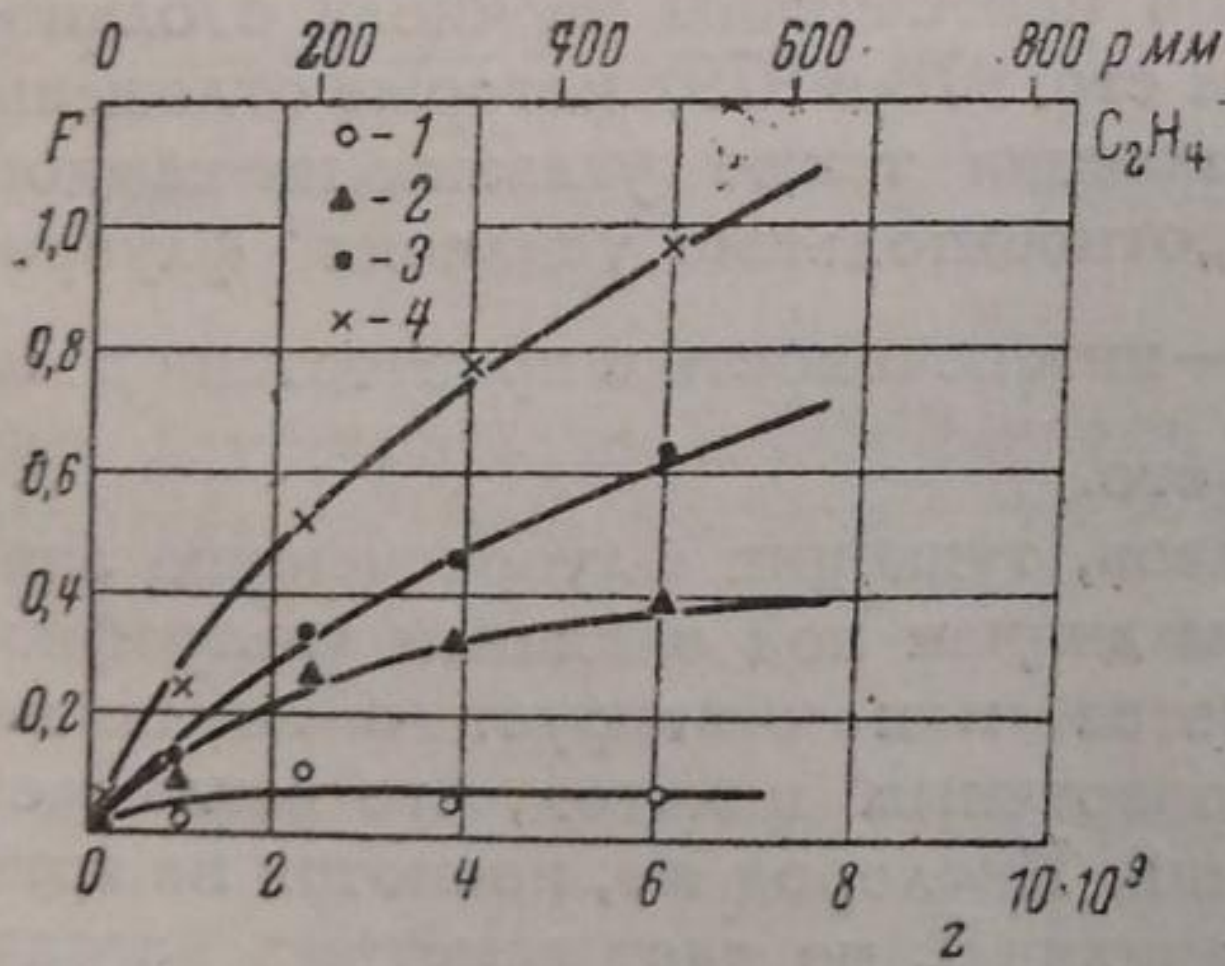


Рис. 6. Этилен (обозначения те же, что на рис. 5)

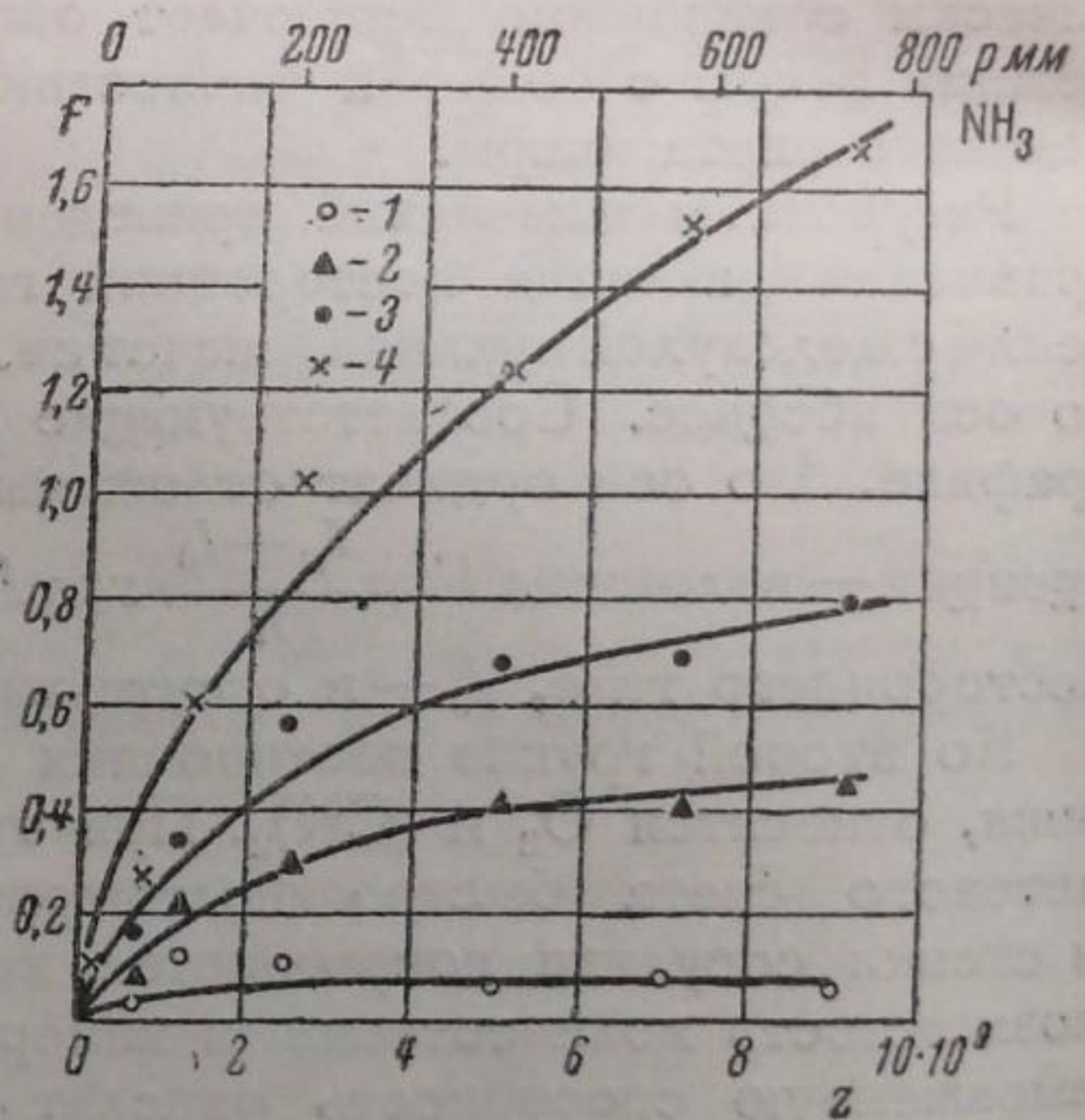


Рис. 7. Аммиак (обозначения те же, что на рис. 5)

V. Опыты с другими веществами. Были проведены предварительные опыты с бензолом. Так же, как и в случае анилина, область возбуждения в парах ограничена с коротковолновой стороны более длинными волнами, чем в растворах.

Для возбуждения была использована искра Fe. В парах флуоресценции возбуждается в полосах поглощения B (2589 Å), C (2529 Å) и D (2471 Å). [В полосе A (2667 Å) флуоресценция заметно не возбуждается, вероятно, вследствие малости коэффициента поглощения.]

Прибавление 500 мм NH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> к 24 мм бензола вызывает появление флуоресценции, возбуждаемой при поглощении в полосе E (2416 Å),



причем этилен действует сильнее, чем аммиак. 700 мм  $H_2$  не вызывает заметного появления флуоресценции, возбуждаемой в полосе  $E$ . В растворах область возбуждения простирается до полосы  $H$  ( $2275 \text{ \AA}$ ), т. е. охватывает всю первую электронную полосу спектра поглощения бензола.

На рис. 9 приведены фотографии спектров бензола в парах и в растворе (скрещенные спектры).

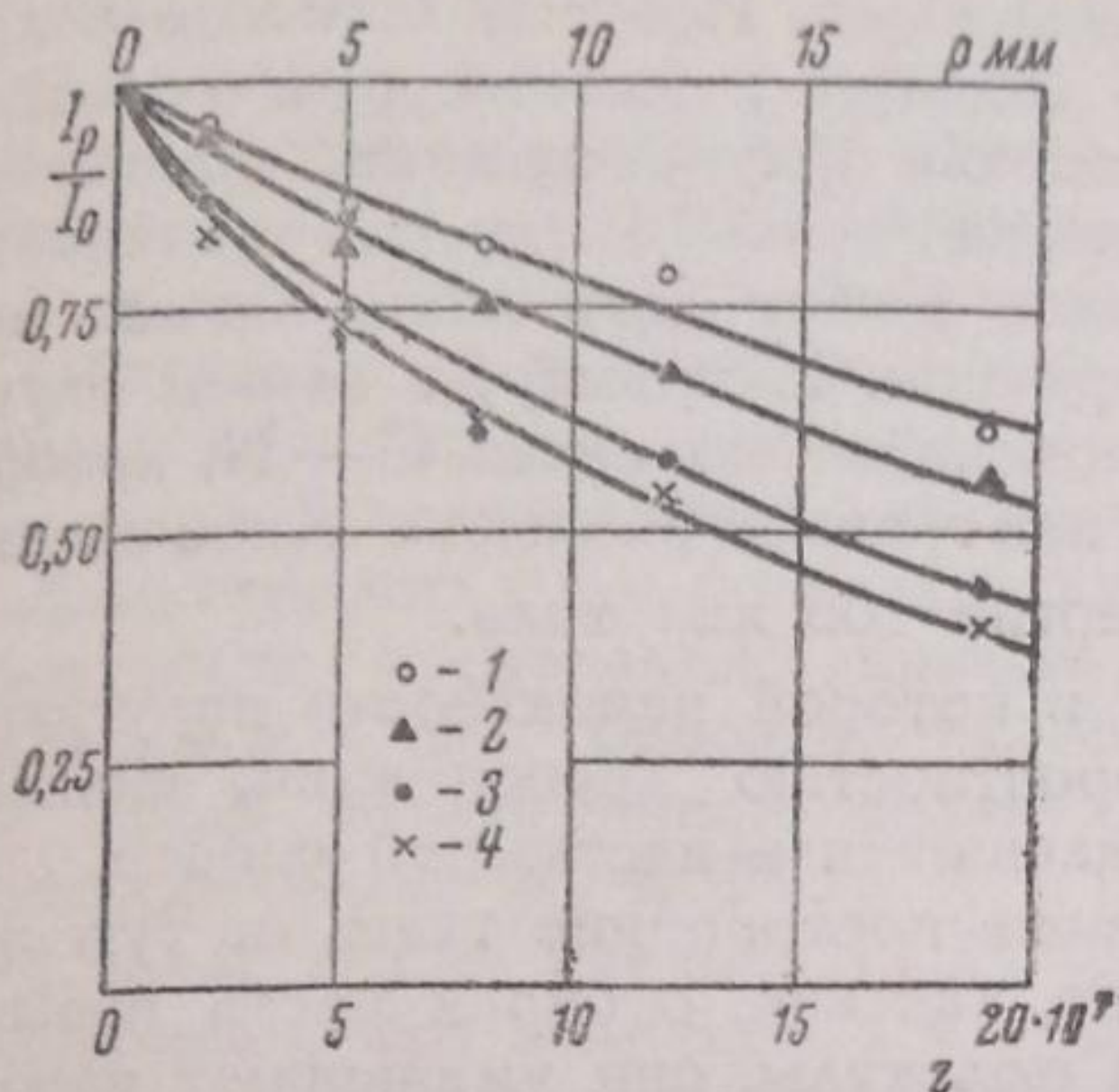


Рис. 8. Тушение флуоресценции паров анилина кислородом. По оси абсцисс снизу отложены числа столкновений в 1 сек., сверху — давление кислорода в мм. 1 —  $\lambda_{возб} = 2598$ ; 2 —  $\lambda_{возб} = 2670$ ; 3 —  $\lambda_{возб} = 2791$ ; 4 —  $\lambda_{возб} = 2878$

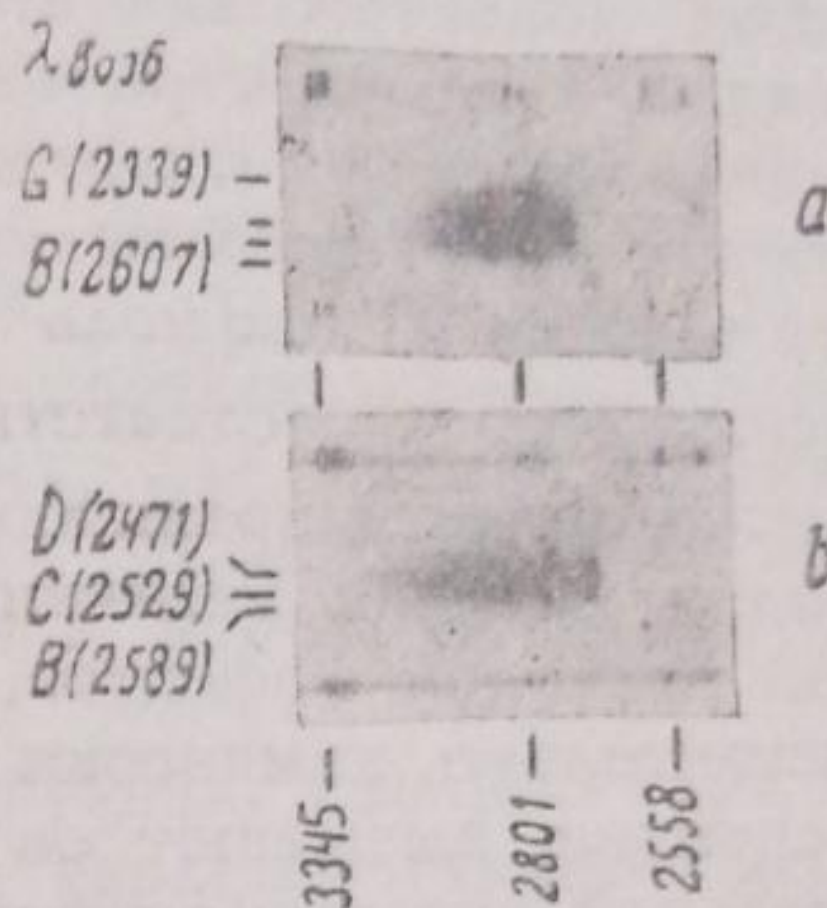


Рис. 9. Спектрограммы флуоресценции бензола (скрещенные спектры): а — раствор в гексане; б — пары. (Увеличено в 2 раза)

Кроме этого визуально наблюдалось увеличение яркости флуоресценции паров  $\beta$ -нафтиламина, возбуждаемой суммарным светом искры Fe, при прибавлении 300 мм аммиака.

### Обсуждение результатов

Сопоставляя результаты измерений квантового выхода флуоресценции для паров анилина с данными о фотохимическом распаде, легко видеть, что падение квантового выхода флуоресценции начинается одновременно с появлением фотодиссоциации около  $2800 \text{ \AA}$ . Около  $2500 \text{ \AA}$  квантовый выход флуоресценции паров достигает нуля, а диссоциация происходит полностью. Таким образом, здесь имеется довольно широкая область конкуренции двух процессов — обратного испускания и диссоциации, следующих за поглощением молекулой кванта света. Это является основным отличием многоатомных молекул от двухатомных, у которых, при достижении определенной величины поглощенного кванта, вероятность диссоциации возрастает практически скачком от нуля до величины, в сотни раз превосходящей вероятность испускания. При этом флуоресценция исчезает, среднее время жизни возбужденной молекулы сокращается чрезвычайно резко, и в спектре поглощения появляется размытие полос — наступает диссоциация. Процесс же распада сложных молекул следует связывать, как указывает Герцберг<sup>17</sup>, с явлением внутримолекулярной интерференции энергии, привлеченным Поляни и Вигнером<sup>18</sup>, для объяснения аномальных значений констант мономолекулярного распада. С этой точки зрения сложная молекула, после поглощения кванта, превышающего энергию диссоциации, имеет лишь малую вероятность распада, так как мала вероятность того, что поглощенная энергия распределится между собственными колебаниями молекулы так, что весь запас колебательной энергии молекулы будет деформировать одну определенную связь. Таким образом, у сложной молекулы вероятность диссоциации лишь начинает появляться при поглощении кванта, превышающего энергию диссоциации, и приобретает заметную величину только



при значительном избытке поглощенной энергии над энергией диссоциации. Так, в нашем случае, при изменении длины волны поглощенного света от 2800 до 2500 Å, вероятность диссоциации пробегает ряд значений от величины в десятки раз меньшей, чем вероятность испускания, до величины, в десятки раз ее превышающей. Поэтому большое сокращение времени жизни возбужденной молекулы, вызывающее размытие полос поглощения и полное исчезновение флуоресценции, появляется у сложной молекулы значительно позже, чем фактически начинается диссоциация, и граница размытия полос может дать лишь весьма преувеличенные значения энергии диссоциации. Например, в нашем случае установлено, что разрыв молекулы происходит по связи С—N, которой отвечает энергия 73 кал/моль<sup>19</sup>, тогда как граница размытия полос спектра поглощения 2700 Å соответствует энергии 106 кал/моль.

Наличие области преддиссоциации, в которой вероятность испускания имеет один порядок величины с вероятностью диссоциации, является основной причиной эффектов, наблюдавшихся в настоящей работе.

Действительно, химически неактивные посторонние газы, не тушащие флуоресценции, вызывают ее усиление, так как, отбирая часть избытка колебательной энергии возбужденной молекулы, они уменьшают вероятность диссоциации, увеличивая таким образом долю испускающих молекул. Это положение подтверждается также действием посторонних газов на характер спектра, проявляющимся в появлении в спектре испускания молекул, возбужденных в области преддиссоциации, полос, характерных для возбуждения в области, где отсутствует преддиссоциация, отличающейся меньшими значениями колебательной энергии.

С той же точки зрения легко объясняется обнаруженное нами уменьшение тушащего действия кислорода при продвижении в область преддиссоциации. Мы уже указывали, что при отсутствии химического взаимодействия тушение флуоресценции анилина не происходит не только при действии атмосферного давления посторонних газов, но даже и при переходе в раствор. Сопоставляя это с фактом, что в опытах Вартаньяна<sup>11</sup> кислород, в отличие от остальных посторонних газов, не вызывает перераспределения интенсивностей, а равномерно тушит весь резонансный спектр анилина, а также вспоминая способность анилина медленно окисляться кислородом воздуха, мы можем утверждать, что тушение флуоресценции анилина кислородом связано с химической реакцией и весьма вероятно, что каждое столкновение возбужденной молекулы анилина с молекулой кислорода является эффективным. Во всяком случае маловероятно, чтобы эффективность столкновения — вероятность химической реакции — уменьшалась с увеличением запаса колебательной энергии возбужденной молекулы. Поэтому, результат эксперимента — уменьшение тушащего действия кислорода с увеличением кванта, поглощенного молекулой анилина, следует связывать с уменьшением времени жизни возбужденной молекулы, величина которого определяет, как известно, тушащее действие. Эта интерпретация целиком согласуется с развитыми выше представлениями.

Приведенная выше схема поведения сложной молекулы позволяет вывести формулы, с помощью которых можно вычислить из данных опыта вероятности флуоресценции и диссоциации, а также эффективности столкновений с посторонними молекулами.

Условимся, что при возбуждении молекулы в области, отвечающей переходу на нижние колебательные уровни возбужденного состояния, вероятность диссоциации равна нулю. При увеличении запаса колебательной энергии эта вероятность появляется и быстро растет.

Столкновения возбужденной молекулы с молекулами посторонних газов могут приводить к двум основным процессам:

- 1) стабилизации — отдаче возбужденной молекулой части колебатель-



ной энергии, приводящей к ее переходу на более низкие уровни возбужденного состояния и к уменьшению вероятности диссоциации;

2) тушению путем отдачи энергии электронного возбуждения и путем химической реакции с молекулой постороннего газа.

Поскольку упругость паров исследуемого вещества обычно бывает сравнительно невелика, условимся для простоты пренебрегать столкновениями между молекулами этого вещества. Заметим, однако, что введение в расчет соответствующих величин и постановка необходимых опытов дает возможность получения дополнительных данных.

Обозначим для возбужденной молекулы вероятность испускания через  $i$ , вероятность диссоциации через  $r$ , вероятность столкновений с молекулой постороннего газа через  $z$ .

Заметим, что  $i$  и  $r$  представляют собой плотности вероятностей, т. е. вероятности протекания данного процесса для одной возбужденной молекулы в 1 сек. Вероятности протекания рассматриваемого процесса для одной возбужденной молекулы за все время ее существования обозначим через  $W_i$  и  $W_r$ .

$z$  представляет среднее число соответствующих столкновений в 1 сек. Подчеркнем, что величины  $i$  и  $r$  являются характеристиками молекулы, зависящими только от энергетического уровня, на котором она находится, в то время как величины  $W_i$  и  $W_r$  могут зависеть от внешних условий.

Эффективность стабилизирующего столкновения обозначим через  $\varepsilon_s$ , эффективность тушащего — через  $\varepsilon_t$ .

Из определения величин  $i$  и  $r$  и независимости процессов испускания и диссоциации следует, что вероятность того, что молекула сохранит свою энергию возбуждения к моменту  $t$ , будет равна  $e^{-(i+r)t}$ . Вероятность испускания в промежутке между  $t$  и  $t+dt$  будет равна  $ie^{-(i+r)t}dt$  и, наконец, полная вероятность испускания:

$$W_i^0 = \int_0^{\infty} ie^{-(i+r)t} dt = \frac{i}{i+r} \quad (1)$$

Аналогично для полной вероятности диссоциации получим:

$$W_r^0 = \frac{r}{i+r} \quad (2)$$

Из полученных соотношений вытекает возможность весьма простого определения отношения  $\frac{i}{r}$ , если пренебречь всеми факторами, кроме диссоциации, снижающими квантовый выход флуоресценции. Обозначая квантовый выход через  $\gamma$ , мы, используя очевидное соотношение

$$\gamma = \frac{W_i^0}{W_i^0 + W_r^0},$$

получаем:

$$\frac{i}{r} = \frac{\gamma}{1-\gamma} \quad (3)$$

Рассмотрим действие посторонних газов. Следует отметить, что по влиянию на флуоресценцию химическая реакция возбужденных молекул с молекулами постороннего газа эквивалентна тушению, поэтому мы первое явление отдельно рассматривать не будем.

Вероятность столкновения, изменяющего состояние молекулы (стабилизирующего или тушащего), равна  $(\varepsilon_s + \varepsilon_t)z$ , и вероятность обнаружить молекулу в неизменном возбужденном состоянии будет равна



$e^{[i+r+(\varepsilon_s+\varepsilon_t)z]t}$ . Аналогично формулам (1) и (2) для вероятности спонтанного испускания в присутствии постороннего газа получаем:

$$W_i^p = \frac{i}{i+r+(\varepsilon_s+\varepsilon_t)z} \quad (4)$$

и для вероятности диссоциации:

$$W_r^p = \frac{r}{i+r+(\varepsilon_s+\varepsilon_t)z} \quad (5)^1$$

Если сделать упрощающее предположение, что первое же стабилизирующее столкновение переводит возбужденную молекулу на нижние колебательные уровни возбужденного состояния, отвечающие отсутствию диссоциации, то вероятность вынужденного испускания будет равна вероятности стабилизирующего столкновения, которая, аналогично (4) и (5), будет равна:

$$W_z^p = \frac{(\varepsilon_s+\varepsilon_t)z}{i+r+(\varepsilon_s+\varepsilon_t)z} \quad (6)$$

Если далее допустить, что коэффициент поглощения исследуемого вещества не изменяется вследствие добавления посторонних газов, то при любых давлениях постороннего газа интенсивность флуоресценции будет пропорциональна вероятности испускания. Мы будем всегда предполагать, что это условие соблюдается; оговорим, однако, что в случае линейчатого спектра поглощения исследуемого вещества и линейчатого спектра источника света необходимо дополнительное исследование и введение соответствующих поправок.

При соблюдении указанных условий мы имеем для интенсивности флуоресценции:

$$I_0 = cW_1^0; \quad I_p = c(W_i^p + W_z^p).$$

Подставляя значения вероятностей из формул (2), (4) и (6) и производя несложные преобразования, получаем:

$$F = \frac{I_p - I_0}{I_0} = \frac{\frac{r\varepsilon_s - i\varepsilon_t}{i(i-r)}z}{1 + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_t}{i+r}z} \quad (7)$$

Полученная формула (7) охватывает основные процессы, связанные с влиянием столкновений на флуоресценцию сложной молекулы. В отдельных экспериментах играют роль не все рассмотренные процессы; одни из них могут не происходить совсем, другие могут не приниматься во внимание вследствие малой их эффективности. Поэтому, комбинируя результаты отдельных экспериментов, представляется возможным вычислить некоторую часть, а иногда даже и все константы, участвующие в формуле (7). Пример такого расчета на основе результатов данной работы приведен далее.

Прежде чем переходить к расчетам, необходимо сделать некоторые замечания относительно допущений, сделанных при выводе формулы (7).

Допущение о независимости коэффициента поглощения от давления постороннего газа может в одних случаях соблюдаться, в других возможно введение соответствующих

<sup>1)</sup> Если, вследствие необходимости учесть столкновения между молекулами рассматриваемого вещества, ввести число столкновений возбужденной молекулы с молекулами в нормальном состоянии —  $z'$ , эффективность столкновения, изменяющего состояние возбужденной молекулы —  $\varepsilon'$ , то в знаменателе выражений (1), (2), (4), (5) и (6) появится слагаемое  $\varepsilon'z'$ . Дальнейшие же вычисления изменятся в зависимости от предположений о результатах рассматриваемых столкновений.



поправок. Относительно же предположения, что при первом стабилизирующем столкновении достигается переход на низкие, недиссоциирующие колебательные уровни возбуждения, следует отметить, что в большинстве случаев это условие соблюдаться не будет.

Так, в случае анилина расстояние между уровнем, отвечающим поглощению линии сурьмы 2529 Å, которая еще возбуждает флуоресценцию, и границей между диссоциирующими и недиссоциирующими состояниями, лежащей около 2800 Å, составляет около 4000 см<sup>-1</sup>. Представляется весьма маловероятным, чтобы молекула постороннего газа, особенно двухатомного, могла при одном столкновении воспринять такой запас колебательной энергии. Действительно, Ольденберг и Фрост<sup>20</sup> в своем обзоре указывают, что наиболее вероятной является передача количества энергии, имеющего порядок *KT*, т. е. примерно 200 см<sup>-1</sup> на каждую степень свободы.

Механизм явления стабилизации правильнее рассматривать следующим образом.

Возбужденные молекулы, обладающие определенным избытком колебательной энергии (и соответствующими вероятностями *i* и *r*), после первого столкновения частично дезактивируются. В результате получается распределение возбужденных молекул по новым, более низким колебательным состояниям (и вероятностям *i* и *r*). Некоторая доля молекул, находящихся в новых состояниях, будет снова дезактивироваться вторыми столкновениями, переходить на еще более низкие колебательные уровни и т. д.

Существенно, что после каждой частичной дезактивации должна сильно уменьшаться вероятность диссоциации *r*, в то время как вероятность испускания, как показывают расчеты (см. ниже табл. 2), при этом меняется незначительно.

Таким образом, в случае наличия „ступенчатой“ дезактивации мы, производя расчет по формуле (7), не учитывая этого явления, будем вычислять не истинную величину *r*, отвечающую возбужденному состоянию исследуемой молекулы, поглотившей квант монохроматического излучения, а некоторое среднее из ряда значений, уменьшающихся при последовательных частичных дезактивациях.

Вычисления, отвечающие такому механизму, очень сложны. Если предположить, что стабилизация происходит только ступеньками, т. е. что происходят только последовательные переходы из первого во второе состояние, из второго в третье и т. д., то можно показать, что вероятность вынужденного излучения будет равной:

$$W_{zi}^p = \frac{\varepsilon_g z}{i + r + (\varepsilon_g + \varepsilon_t) z} \sum_{k=1}^n a_k z^{k-1}, \quad (8)$$

где

$$a_k = \frac{\varepsilon_{g_1} \cdots \varepsilon_{g_{k-1}} \cdot i_k}{[i_1 + r_1 + (\varepsilon_{g_1} + \varepsilon_{t_1}) z] \cdots [i_k + r_k + (\varepsilon_{g_k} + \varepsilon_{t_k}) z]};$$

$$\varepsilon_{g_n} = 0; r_n = 0; i_n = 1.$$

Обозначения здесь сохранены старые. Индексы 1, 2, ..., *n* — 1 относятся к промежуточным возбужденным состояниям. Для исходного состояния величины даны без индексов, для последнего, т. е. первого достигаемого недиссоциируемого состояния, принят индекс *n*. Поскольку избыток колебательной энергии сравнительно невелик, ограничение ряда *n* членами имеет смысл для исследований стабилизации, т. е. усиления флуоресценции. В случаях исследования тушения суммировать правильнее бесконечный ряд, и формула сведется к предложенной Тернером<sup>21</sup> формуле для ступенчатого тушения флуоресценции.

Расчеты с использованием уточненной вероятности вынужденного испускания [замена выражения (6) выражением (8)] весьма громоздки и практически невозможны. Имеет смысл только ввести в формулу (7) вместо полученного ряда постоянный множитель *a* и, определяя его из результатов эксперимента, получить представление о том, какую роль играет ступенчатая дезактивация при стабилизации тем или иным газом. Очевидно, чем *a* ближе к единице, тем больше вероятность перехода молекулы на недиссоциирующий уровень после первого столкновения. Такая оценка произведена ниже.

Расчеты. а) Вычисление *i* и *r*. Значения вероятностей испускания и диссоциации *i* и *r* можно вычислить, пользуясь данными о квантовом выходе флуоресценции (вычисление  $\frac{i}{r}$ ) и результатами опытов по тушению флуоресценции (вычисление *i* + *r*).

Из рассмотрения результатов опытов по тушению флуоресценции анилина кислородом (стр. 974) следует, что эффективность тушащего столкновения  $\varepsilon_t$  можно с большой степенью вероятности считать равной единице, и, следовательно,  $\varepsilon_g = 0$ . При этом предположении формула (7) приводит к выражению:

$$\frac{I_0}{I_p} = 1 + \frac{z}{i + r}. \quad (9)$$

Из этой формулы следует, что при  $\frac{I_0}{I_p} = 2$  имеет место равенство:

$$z_{1/2} = i + r. \quad (10)$$



Полученные выражения отличаются от известных формул, описывающих процесс тушения флуоресценции, наличием слагаемого  $r$  при вероятности испускания  $i$ , что отражает сокращение среднего времени жизни возбужденной молекулы вследствие возможности диссоциации.

Экспериментальные значения  $\frac{I_0}{I_p}$  нанесены на графике (рис. 10) в функции от  $z$ . Как видно из рисунка, требуемая линейная зависимость соблюдается удовлетворительно. Значения  $z$  были вычислены по известной формуле кинетической теории газов, причем газокинетический радиус для молекулы кислорода был принят равным  $1,49 \text{ \AA}$ , для анилина —  $3 \text{ \AA}$ <sup>1</sup>). Значения  $i+r$ , полученные из графика (рис. 10), приведены ниже в табл. 2.

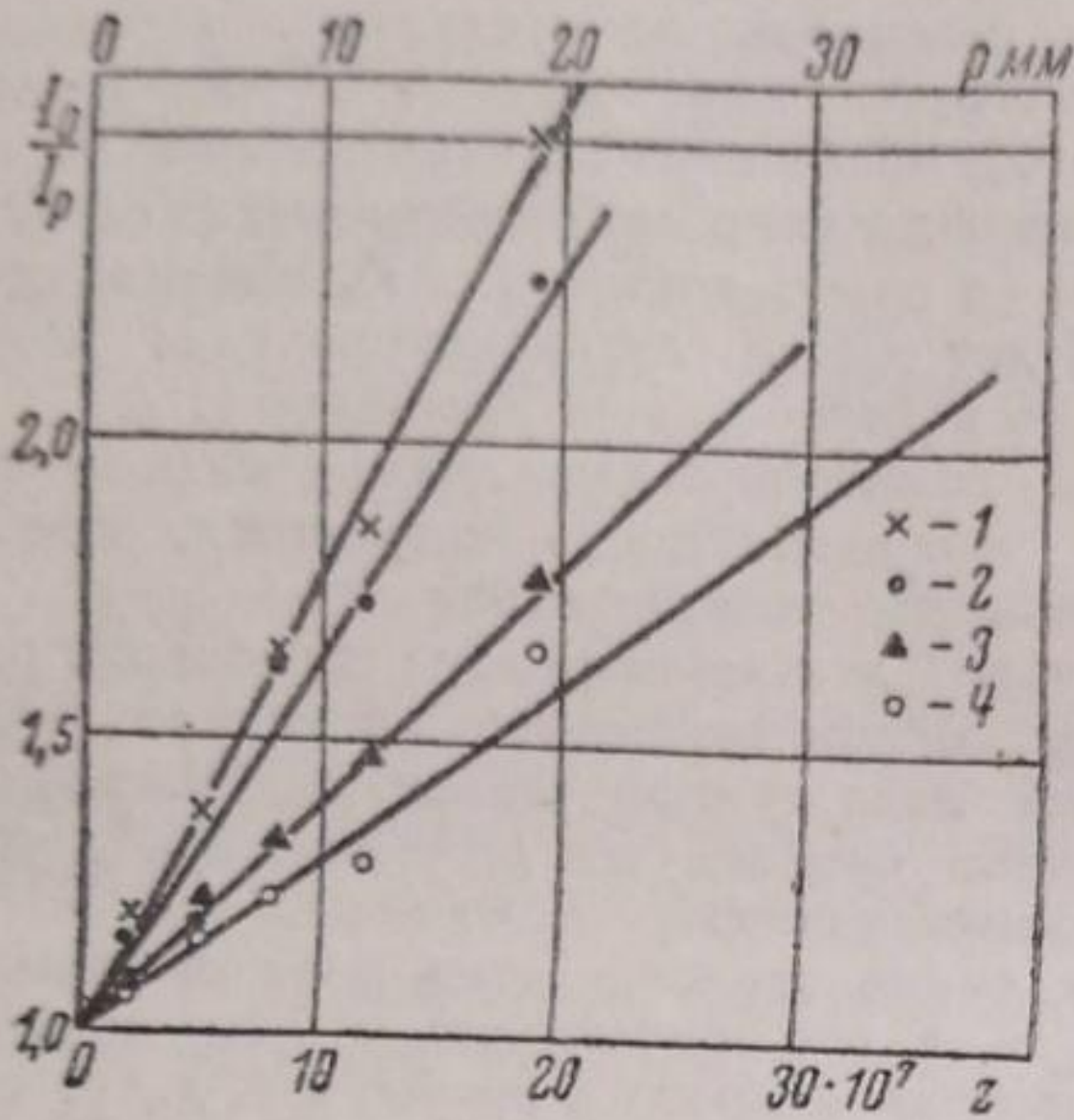


Рис. 10. Тушение флуоресценции паров анилина кислородом. Пересчет данных рис. 8 по (9). 1 —  $\lambda_{возб} = 2878 \text{ \AA}$ ; 2 —  $\lambda_{возб} = 2791 \text{ \AA}$ ; 3 —  $\lambda_{возб} = 2670 \text{ \AA}$ ; 4 —  $\lambda_{возб} = 2598 \text{ \AA}$

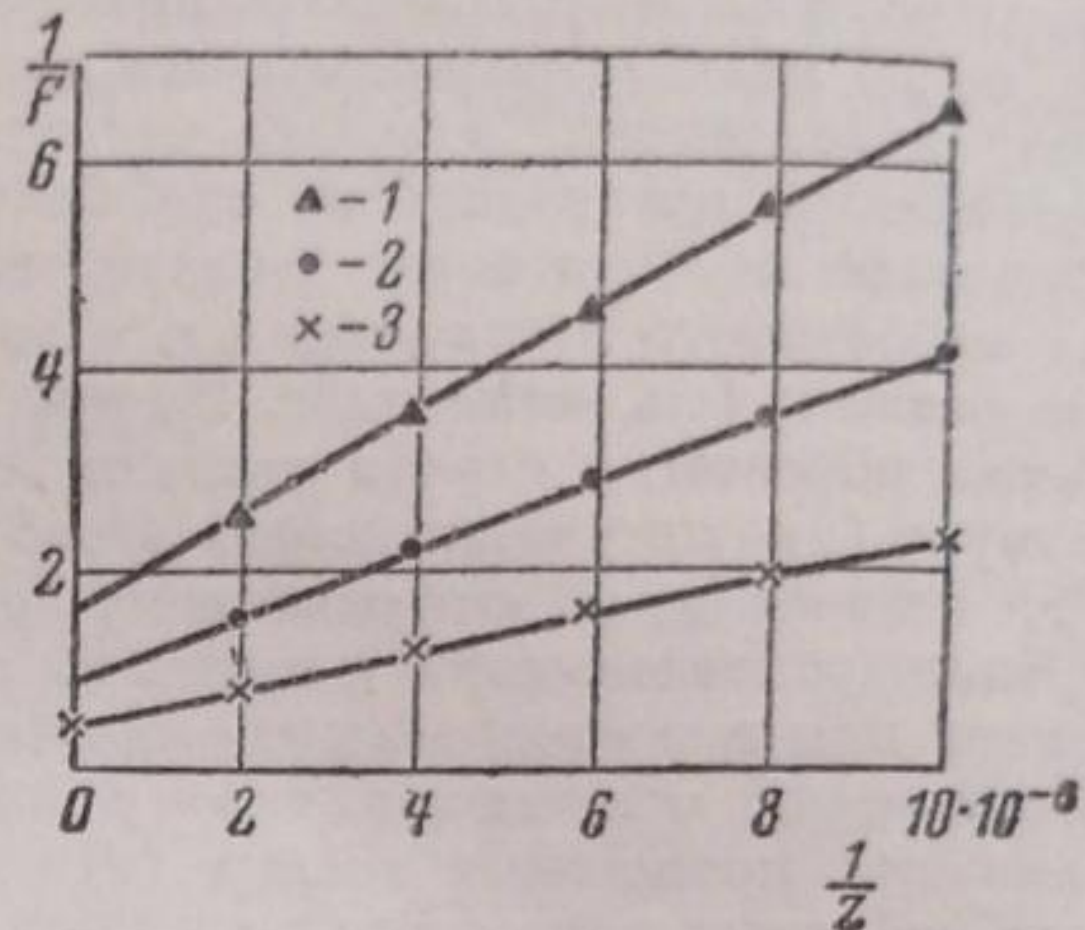


Рис. 11. Усиление флуоресценции паров анилина аммиаком. Пересчет данных кривых рис. 7 по (11). 1 —  $\lambda_{возб} = 2670 \text{ \AA}$ ; 2 —  $\lambda_{возб} = 2598 \text{ \AA}$ ; 3 —  $\lambda_{возб} = 2529 \text{ \AA}$

Необходимое для расчета величины  $\frac{i}{r}$  абсолютное значение квантового выхода флуоресценции паров нами не определялось, так как это потребовало бы весьма затруднительных измерений абсолютной интенсивности флуоресценции в ультрафиолете. При расчете квантовые выходы для всех  $\lambda_{возб}$  брались в отношении к  $\lambda_{возб} = 2878 \text{ \AA}$ , для которой квантовый выход был принят равным единице. Это оправдывается тем, что квантовый выход флуоресценции, возбуждаемой линией  $2878 \text{ \AA}$ , не изменяется при введении посторонних газов и что квантовые выходы при возбуждении остальными линиями стремятся при стабилизации к значению, полученному для  $\lambda_{возб} = 2878 \text{ \AA}$ . Сделанное допущение эквивалентно предположению, что если кроме диссоциации имеются факторы, снижающие квантовый выход флуоресценции, то они играют одинаковую роль для всех длин волн возбуждающего света. Столкновениями между молекулами анилина мы во всех расчетах будем пренебрегать.

Упругость паров анилина составляла  $1,6 \text{ мм}$ , что значительно меньше применявшихся упругостей посторонних газов. Далее, опыты Вартаняна показывают, что структура резонансного спектра анилина исчезает вполне при повышении упругости от  $0,02$  до  $15 \text{ мм}$ , а при  $5 \text{ мм}$  еще заметна. Поэтому с известным приближением можно считать, что столкновения между молекулами анилина не оказывают существенного влияния на процесс.

В табл. 2 приведены значения  $\frac{i}{r}$ , вычисленные по (3) из данных табл. 1 при указанных выше допущениях. Там же приведены значения  $i+r$ , полученные из опытов по тушению, и, наконец, значения  $i$ ,  $r$ ,  $\tau_i$  и  $\tau_r$ , которые легко вычисляются с помощью данных, содержащихся в первых двух строках таблицы.

Как и следовало ожидать, вероятность испускания существенно не меняется с длиной волны возбуждающего света. Это обстоятельство позво-

<sup>1</sup> Для кислорода — см. Стюарт „Структура молекул“, 1937. Для анилина специальных данных в литературе нет. Величина  $\rho = 3 \text{ \AA}$ , использованная Шишловским<sup>22</sup>, получена им из соображений о плотной упаковке молекул в жидкости. Поскольку для бензола  $\rho = 2,5 \text{ \AA}$ , полученную величину можно считать удовлетворительной.



Таблица 2

$\lambda_{возб} \text{ \AA}$	2878	2791	2670	2598	2529
$\frac{i}{r}$	$\infty$	11,5	1,38	0,73	0,28
$(i+r) \cdot 10^{-7} = z_{1/2} \cdot 10^{-7}$	12,7	15,5	24,8	32,8	—
$i \cdot 10^{-7}$	12,7	14,3	14,4	13,8	14,1*
$r \cdot 10^{-7}$	0	1,2	10,4	19,08	50,4
$\tau_i \cdot 10^9$	7,9	7,0	7,0	1,2	1,1
$\tau_r \cdot 10^9$	$\infty$	83,5	9,6	5,3	2,0

лило оценить значения величин  $i$  и  $r$  для  $\lambda_{возб} = 2529$ , где мы не имели данных о величине  $i+r$ . Для расчетов была принята отмеченная звездочкой величина  $i = 14,1 \cdot 10^7$ , средняя из двух предыдущих. Что касается вероятности диссоциации, то она согласно развитым выше представлениям быстро возрастает.

б) Вычисления, связанные с эффектом стабилизации. Из данных, полученных по наблюдениям эффекта усиления флуоресценции, можно сделать ряд интересных выводов. В нашем случае, как было указано, тушение химически неактивными газами не происходит. Отсюда следует, что  $\varepsilon_t = 0$ . При этом условии из формулы (7) можно получить выражение:

$$\frac{1}{F} = m \frac{1}{z} + n, \quad (11)$$

где

$$m = \frac{i}{r} \frac{i+r}{\varepsilon_s}; \quad n = \frac{i}{r}. \quad (11a)$$

Сопоставляя полученные формулы (11a) с формулой (10), находим:

$$\varepsilon_s = \frac{n}{m} z_{1/2}. \quad (12)$$

Последнее выражение позволяет вычислить значения  $\varepsilon_s$ , так как  $z_{1/2}$  нами уже определено, а  $m$  и  $n$  определяются из опытов по стабилизации.

Теория (11) требует для явления стабилизации линейной зависимости между  $\frac{1}{F}$  и  $\frac{1}{z}$ . Такая зависимость соблюдается вполне удовлетворительно, что можно видеть на рис. 11, где приведен соответствующий график, пересчитанный с данных рис. 7. В остальных случаях точки укладываются на прямую также хорошо. (Пересчет данных для  $\lambda_{возб} = 2791 \text{ \AA}$  не производился, так как эффект слабо выражен и почти не превосходит ошибок опыта.)

Необходимые для расчета числа столкновений газокинетические радиусы молекул были приняты равными для  $\text{CO} - 1,6 \text{ \AA}$ ,  $\text{N}_2 - 1,59 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}_2 - 1,23 \text{ \AA}$ ,  $\text{NH}_3 - 1,43 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4 - 1,85 \text{ \AA}$  <sup>19, 23</sup>.

Из графиков типа рис. 11 определяются значения  $m$  — тангенсы угла наклона и  $n$  — нулевые ординаты соответствующих прямых. Полученные таким образом значения  $m$  и  $n$  при стабилизации различными газами приведены в табл. 3.



Таблица 3

Газ	$\lambda_{возб} \text{ \AA}$					
	2670		2598		2529	
	$m \cdot 10^{-9}$	$n$	$m \cdot 10^{-9}$	$n$	$m \cdot 10^{-9}$	$n$
NH <sub>3</sub> . . . . .	4,38	1,56	3,28	0,88	1,90	0,42
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	7,45	1,22	5,96	0,82	3,28	0,5
N <sub>2</sub> . . . . .	—	—	8,48	1,52	5,06	1,08
CO . . . . .	16,45	3,15	8,10	1,70	6,50	1,32
H <sub>2</sub> . . . . .	26,00	4,00	7,60	1,72	4,33	1,27

Таблица 4

$\lambda_{возб} \text{ \AA}$	2670	2598	2529
$\frac{i}{r} = \frac{\gamma}{1-\gamma}$	1,38	0,73	0,28
$n$ при действии:			
NH <sub>3</sub> . . . . .	1,56	0,88	0,42
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	1,22	0,82	0,5
N <sub>2</sub> . . . . .	—	1,52	1,08
CO . . . . .	3,15	1,70	1,32
H <sub>2</sub> . . . . .	4,00	1,72	1,27

В табл. 3 бросается в глаза резкое различие между коэффициентами, получающимися при стабилизации различными газами. Если в выражении для  $m$  имеется внешний параметр  $\epsilon_s$ , то  $n$  определяется целиком свойствами и состоянием возбужденной молекулы (11а); полученные расхождения, очевидно, связаны с недостатком теории и требуют проверки. Такую проверку можно произвести, пользуясь имеющимися у нас данными о значениях отношения  $\frac{i}{r}$  (табл. 2), которое по (11а) должно быть равным  $n$ . Для удобства сопоставления соответствующие данные сведены в табл. 4.

Из таблицы видно, что  $n$  всегда больше, чем  $\frac{i}{r}$  (за исключением одного случая, что вероятнее всего объяснить ошибками опыта). При этом расхождение возрастает с увеличением кванта света, поглощенного молекулой анилина, т. е. с увеличением избытка колебательной энергии. Кроме того, двухатомные газы, независимо от их природы, приводят к особенно сильно преувеличенным значениям  $n$ . Заметим, что преувеличение значений  $n$  связано с уменьшением действующей вероятности диссоциации. Если сопоставить эти факты с соображениями, приведенными на стр. 977, то станет очевидно, что обнаруженные нами расхождения связаны с отсутствием учета явления ступенчатой дезактивации.

Выше приведено выражение для вероятности вынужденного испускания при ступенчатой дезактивации, которое, однако, настолько сложно, что делает всякие расчеты практически невозможными. Там же было предложено заменить получающийся ряд коэффициентом  $\alpha$ , т. е., по существу, ограничиться первым его членом. Тогда значения  $\alpha$ , вычисленные из данных опыта, позволят оценить характер процесса, ибо очевидно, что чем  $\alpha$  ближе к единице, тем больше вероятность отдачи всего избытка колебательной энергии при первом же столкновении.

Введение коэффициента  $\alpha$  в выражение для вероятности вынужденного испускания приводит к появлению в числителе выражения (7) множителя  $\left[ \alpha \left( 1 + \frac{i}{r} \right) - \frac{i}{r} \right]$ ; отсюда следует, что коэффициенты  $m$  и  $n$  оказываются оба преувеличенными в отношении:

$$\frac{m_{набл}}{m_{выч}} = \frac{n_{набл}}{n_{выч}} = \frac{1}{\alpha \left( 1 + \frac{i}{r} \right) - \frac{i}{r}}$$

Вспоминая, что  $n_{выч} = \frac{i}{r}$ , мы приходим к выражению для  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\frac{i}{r} \cdot 1 + n_{набл}}{1 + \frac{i}{r} \cdot n_{набл}}$$

Пересчет данных табл. 4 по этой формуле приводит к результатам, приведенным в табл. 5.



Как и следовало ожидать, коэффициент  $a$  уменьшается при уменьшении числа атомов, т. е. числа степеней свободы стабилизирующей молекулы, и при возрастании избытка колебательной энергии, подлежащего передаче при столкновении. Значение для этилена при  $\lambda_{\text{возб}} = 2670 \text{ \AA}$  немного превышает единицу, очевидно, благодаря ошибкам эксперимента.

Перейдем к вычислению эффективности стабилизирующих столкновений. Введение поправки на ступенчатую дезактивацию не требуется, так как  $\varepsilon_s$  определяется [по формуле (12)] отношением  $\frac{m}{n}$ , не зависящим

Таблица 5

Значение коэффициента  $a$ 

Газ	$\lambda_{\text{возб}} \text{ \AA}$		
	2670	2598	2529
NH <sub>3</sub> . . .	0,95	0,9	0,74
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . .	1,05	0,93	0,66
N <sub>2</sub> . . .	—	0,7	0,42
CO . . .	0,77	0,67	0,38
H <sub>2</sub> . . .	0,73	0,66	0,39

Таблица 6

Эффективности стабилизирующих столкновений

Газ	$\lambda_{\text{возб}} \text{ \AA}$		
	2670	2598	2529*
NH <sub>3</sub> . . .	0,09	0,09	0,15
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . .	0,04	0,05	0,1
N <sub>2</sub> . . .	—	0,06	0,15
CO . . .	0,05	0,07	0,14
H <sub>2</sub> . . .	0,04	0,08	0,20

от  $a$ . Пересчет данных табл. 2 и 3 по (12) приводит к значениям, приведенным в табл. 6.

При вычислении эффективностей для  $\lambda_{\text{возб}} = 2529 \text{ \AA}$  (столбец, отмеченный звездочкой) было сделано то же допущение, что и в табл. 2, т. е. вероятность испускания принята такой же, как и для остальных  $\lambda_{\text{возб}}$ . Это заставляет относиться к полученным данным с известной осторожностью, хотя предположение о независимости  $i$  от  $\lambda_{\text{возб}}$  и подтверждается данными табл. 2. Во всяком случае, в табл. 6 заметна тенденция к росту эффективности столкновений при повышении колебательного уровня возбужденной молекулы. Бросается в глаза несколько повышенная эффективность аммиака по сравнению с этиленом. Вспоминая, что при стабилизации бензола этилен действует эффективней аммиака, мы приходим к выводу, что наблюдаемая повышенная эффективность аммиака при стабилизации анилина имеет специфический характер. Сопоставляя это с фактом, что бензол вообще стабилизируется значительно хуже анилина (отсутствие влияния 700 мм Н<sub>2</sub>), можно выдвинуть, в качестве предварительного, предположение о том, что анилин, как и большинство производных бензола, взаимодействует с окружающими его молекулами, главным образом, с помощью замещающей группы NH<sub>2</sub>, так как кольцо в значительной степени сохраняет свою симметрию.

Тогда повышенная эффективность аммиака может быть объяснена с точки зрения, развитой Франком и Эйкеном<sup>24</sup>, как следствие особых условий столкновения аммиака с аминогруппой, обусловленных известной способностью аммиака к ассоциациям<sup>1)</sup>. С этой точки зрения объясняется также сравнительно небольшая эффективность передачи колебательной энергии, так как начинает играть роль стерический фактор.

Следует заметить, что предлагаемый в настоящей статье метод расчета применим ко всем молекулам, у которых преддиссоциация наступает достаточно медленно (за исключением случаев запрещенного преддиссоциационного перехода, при котором столкновение вызывает распад

1) Франк и Эйкен указывают, что степень химического сродства партнеров столкновения должна существенно влиять на процесс передачи энергии при столкновении.



молекулы — индуцированная преддиссоциация  $J_2$ ,  $Br_2$  и т. д.). В качестве примера можно привести наблюдавшееся Норришем<sup>25</sup> медленное наступление диссоциации в парах  $NO_2$  по падению квантового выхода флуоресценции, начинающемуся с  $4200 \text{ \AA}$  и достигающему нуля при  $3700 \text{ \AA}$ . Характерно, что размытие полос в спектре поглощения начинается только от  $3700 \text{ \AA}$ .

Расчеты, приведенные в этом параграфе, показывают, что изучение влияния столкновений на флуоресценцию сложных молекул, возбужденных в области преддиссоциации, оказывается весьма плодотворным методом, позволяющим определить ряд характеристик молекул и молекулярных взаимодействий. Особенно следует отметить возможность сравнительно простого определения вероятности диссоциации, исследование температурного хода которой может дать возможность определения действующего числа степеней свободы при интерференции энергии и уточнить наши представления о процессах мономолекулярного распада.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность проф. А. Н. Теренину, предложившему тему и руководившему выполнением настоящей работы.

Ленинград  
Государственный оптический институт  
Лаборатория фотохимии

Поступило в редакцию  
4 июля 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Wiedemann u. Schmidt, Ann. d. Phys., **56**, 518, 1895.
2. Elston, Phys. Rev., **25**, 155, 1907.
3. Dickson, Z. wiss. Phot., **10**, 166, 1911.
4. Königsberger u. Kupferer, Ann. d. Phys., **37**, 601, 1912.
5. March a. others, J. Chem. Soc., **123**, 2149, 2747, 3315, 1923; **125**, 2023, 1924.
6. C. R. Savard, heb. Seances Acad. Sci., **190**, 678, 1930.
7. Masao Horio, Chem. Zentralblatt, **105**, 2800, 1934.
8. Herzberg u. Kolsch, Z. Elektrochem., **39**, 512, 1933.
9. Prileshajeva u. Schubarrow, Acta Physicochimica URSS, **1**, 177, 1935.
10. Scheibe, Ber., **59**, 2617, 1926.
11. Вартамян (печатается).
12. Prileshajeva, Acta Physicochimica URSS, **1**, 785, 1935.
13. Welge u. Beckmann, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2462, 1936.
14. Теренин, Фотохимия паров солей, 54.
15. Неуймин, Оптико-механическая промышленность, **9**, 22, 1936.
16. Klingstedt, Z. physik. Chem. (6), **1**, 76, 1928.
17. Herzberg, Ergebn. exakt. Naturwiss., **10**, 207, 1931.
18. Polanyi u. Wigner, Z. physik. Chem., A **139**, 439, 1928.
19. Стюарт, Структура молекул, 1937.
20. Ольденберг и Фрост, Успехи химии, **6**, 690, 1937.
21. Turner, Phys. Rev., **23**, 266, 1925.
22. Шишловский, Диссертация, ГОИ, 1937.
23. Herzberg, Hand. d. Phys., **22**, 409.
24. Franck u. Eucken, Z. physik. Chem., B **20**, 460, 1933.
25. Norrich, J. Chem. Soc., London, **1158**, 1605, 1929.



## О ПРИМЕНЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНИЗОВАННОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ

М. В. Филиппов

Разработанная А. Гурвичем дрожжевая методика<sup>1</sup> обнаружения малых интенсивностей ультрафиолета области 1900—2500 Å с успехом применялась для исследования излучения, испускаемого многими развивающимися живыми тканями. Чувствительность этого метода в указанном участке спектра намного превосходит чувствительности других физических методов.

До сих пор этот метод не получил почти никакого применения к вопросам, выходящим за пределы экспериментальной биологии.

В настоящем сообщении излагаются результаты применения дрожжевого метода для исследования ультрафиолетовой фосфоресценции кристалла рентгенизованной каменной соли. Наличие этой фосфоресценции было показано работами Кудрявцевой<sup>2</sup> и Каца<sup>3</sup>. Методом счетчика фотоэлектронов ими были обнаружены две полосы испускания ~ 1500 и 2350 Å.

В нашу задачу входило установление возможности обнаружения этой фосфоресценции и изучение ее дрожжевым методом.

Опыты производились с кристаллом, рентгенизованным в течение 4—6 час., спустя 1—5 суток после рентгенизации.

Кристалл, рентгенизованной NaCl, устанавливался на расстоянии около 5 см против засеянной на агаровом блоке культуры дрожжей так, что на него попадал весь спектр излучения источника. Было поставлено несколько опытов при различных экспозициях, что дало возможность установить наиболее выгодную длительность облучения.

Результаты подсчета числа делящихся клеток культуры приведены в табл. 1. Из данных видно, что при экспозициях в 15 и 45 сек. наблюдался несомненный эффект.

Отсутствие эффекта в остальных случаях легко объяснимо данными о поведении дрожжевой культуры при ее облучении. На то, что этот эффект был обусловлен ультрафиолетовым излучением кристалла, указывают опыты 6, 7, 8 и 9, в первых двух из которых между кристаллом и культурой находилась стеклянная пластинка, а в двух остальных — кварц.

Исследование спектрального состава излучения производилось на кварцевом спектрографе Fuess'a следующим образом.

Сначала, для ориентировочного установления области, в которой находится обнаруженное предварительными опытами излучение, были исследованы широкие полосы по 300 Å (1900—2200 и 2200—2500 Å). Как видно из табл. 1 (№ 10 и 11), излучение было обнаружено лишь в длинноволновой области, которая и подверглась дальнейшему изучению. Далее выяснилось, что мы имеем дело с полосой испускания, лежащей около 2350 Å, из-за чего участок 2330—2390 Å был исследован особенно тщательно. (На этом участке исследовались выделенные спектрографом полосы по 10 Å.)



В результате девяти опытов нами установлено наличие эффекта на участке 2350—2360 Å в восьми случаях. На соседних участках: 2340—2350, 2360—2370 и 2370—2380 Å эффект получался не всегда, а в остальных случаях мы никогда не имели превышения числа делящихся клеток облученной культуры сравнительно с контрольной. Полученные данные о спектральном составе излучения кристалла рентгенизованной NaCl собраны в табл. 2. Отсутствие эффекта на участке 2350—2360 Å в опыте 8 может быть объяснено тем, что исследован-

Таблица 1

Предварительные опыты

№ опыта	Экспозиция $n_y$	Контроль $n_k$	$\Delta = n_y - n_k$	Эффект в %	t 1)
1	57	57	0	0	5"
2	73	49	+25	+50	15"
3	63	50	+13	+25	45"
4	60	55	+5	+8	1'
5	54	55	-1	-2	2'
6	56	52	+4	+8	30"
7	52	55	-3	-6	1'
8	75	51	+24	+47	30"
9	62	49	+13	+27	1'
10	51	51	0	0	45"
11	66	53	+13	+25	45"

ный кристалл подвергался несколько более длительной рентгенизации (что было заметно также и по его окраске), и поэтому обычная экспозиция (1 мин.) могла оказаться слишком большой. Опыт 7, поставленный с тем же кристаллом, но при экспозиции 30 сек., подтверждает высказанное предположение об отсутствии эффекта в опыте 8. Опыты производились при экспозициях в 30 и 60 сек.

Неодинаковая ширина полученной в различных случаях полосы испускания может быть объяснена несколько различной продолжительностью рентгенизации кристалла, а также и тем, что наши опыты производились через различные промежутки времени после нее, на что в имеющейся по данному вопросу литературе существуют соответствующие указания.

За меру эффекта мы принимали, как обычно, отношение

$$\frac{n_y - n_k}{n_k},$$

вычисленное в процентах, где  $n_y$  и  $n_k$  — числа делящихся клеток соответственно на облученном и контрольном препаратах.

В табл. 2 произведено также вычисление погрешностей для тех случаев, когда мы имели положительный эффект.

В тех случаях, когда числа делящихся клеток при отдельных подсчетах<sup>2)</sup> мало отличались друг от друга, мы ограничивались подсчетом

1) t — время облучения дрожжей.

2) Каждый отдельный подсчет заключается в определении числа почеч на 100 клеток. Таким образом подсчет результатов опыта состоит из 10 или 20 групп по 100 клеток, из которых и вычисляется средняя ошибка.



Таблица 2  
Спектральные опыты

№ опыта	2330—2340 Å			2340—2350 Å			2350—2360 Å		
	$n_y$	$n_k$	Эффект в %	$n_y$	$n_k$	Эффект в %	$n_y$	$n_k$	Эффект в %
1	43	46	-7	71	46	$55 \pm 13$	125*	90	$39 \pm 9,5$
2	45	47	-4	43	42	2	103*	80	$29 \pm 9,3$
3	48	47	2	35	36	-3	94*	74	$27 \pm 9$
4	44	43	2	60	46	$30 \pm 10$	59	40	$47 \pm 14$
5	49	48	2	67	43	$55 \pm 16$	63	48	$29 \pm 9,3$
6	48	46	4	136*	100*	$36 \pm 11$	72	50	$45 \pm 13$
7	32	32	0	112*	90	$25 \pm 7$	65	45	$42 \pm 10$
8	34	32	6	75	49	$52 \pm 9,5$	44	43	2
9	50	48	4	51	51	0	70	49	$43 \pm 13$

№ опыта	2360—2370 Å			2370—2380 Å			2380—2390 Å		
	$n_y$	$n_k$	Эффект в %	$n_y$	$n_k$	Эффект в %	$n_y$	$n_k$	Эффект в %
1	101*	78*	$29 \pm 10$	68	49	$40 \pm 9,5$	54	54	0
2	51	50	2	39	43	-10	43	46	-7
3	49	51	-4	43	40	-7	45	50	-12
4	52	48	8	33	34	-3	49	47	4
5	110*	106	5	48	49	2	—	—	—
6	70	52	$30 \pm 8$	46	48	-4	—	—	—
7	60	44	$36 \pm 10$	67	47	$46 \pm 13$	48	51	6
8	67	45	$50 \pm 12$	66	49	$32 \pm 10$	46	50	-8
9	50	51	2	52	50	4	49	45	10

1000 клеток, в противном же случае считали 2000. Соответствующие этому случаи отмечены звездочкой. Таким образом во всех опытах полученный эффект не менее чем в 3 раза превышал вероятную погрешность, и мы могли рассматривать наши данные как вполне достоверные.

Таким образом результаты исследования спектра ультрафиолетовой фосфоресценции с помощью дрожжевого метода кристалла рентгенизованной NaCl в области 1900—2500 Å вполне соответствуют результатам Кудрявцевой и Каца, полученным методом счетчика фотоэлектронов.

Вместе с тем, следует заметить, что исследованные в настоящем сообщении интенсивности для дрожжевого метода далеко не являются предельными. В связи с этим можно поставить вопрос об изучении этим методом разного рода слабых люминесценций, обнаружение которых не представляется возможным никакими физическими методами.

Ленинград  
ВИЭМ

Отдел экспериментальной биологии

Поступило в редакцию  
25 ноября 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Гурвич и Л. Гурвич, Митогенетическое излучение, 1934.
2. Kudrjawzewa, Z. Phys., 90, 489, 1934.
3. Кац, ЖЭТФ, 8, 100, 1938.



## ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СМЕСЯХ УГЛЕКИСЛОТЫ С ВОДОРОДОМ, АЗОТОМ И ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Я. А. Абдулаев

В 1880 г. Кальете случайно обнаружил чрезвычайно интересное явление.

При изотермическом сжатии смесь, состоящая из одного объема воздуха и пяти объемов углекислого газа, частично переходит, как этого и следовало ожидать, в жидкость по мере повышения давления. Но при дальнейшем возрастании давления объем жидкости начинает уменьшаться, и при некотором давлении она совершенно исчезает. Явление превращения жидкости в газ посредством изотермического сжатия Куэнен<sup>1</sup> назвал обратной конденсацией. Давление, при котором жидкость исчезает или опять появляется, зависит для данной смеси от температуры, при которой производится опыт, и от состава смеси. Давление явления обратной конденсации тем ниже, чем выше температура смеси.

В 1881 г. подобные же опыты были произведены Ван-дер-Ваальсом. Подробное изучение явления обратной конденсации производили Кобе<sup>2</sup> и Дюгем<sup>3</sup>.

При экспериментальном изучении равновесия жидкость — пар в системе жидкая углекислота — азот, водород, СО и их смеси, под давлением до 200 ат и температурах от 0°С до критической точки растворителя (жидкая углекислота) мы столкнулись с явлениями, описанными выше.

При изучении равновесия системы углекислый газ — водород обнаружено, что образование гомогенной системы не происходит при температуре ниже 20°С и давлении до 203 ат, но уже при температуре 25° и давлении 195 ат жидкость совершенно исчезает, и система переходит в гомогенное состояние (рис. 1).

Совершенно очевидно, что (как это показывают наши опытные данные) система углекислый газ — водород, хотя до 20°С не переходит в гомогенное состояние при применявшихся давлениях, но при более высоких давлениях она должна переходить, как это заставляет ожидать ход кривых жидкой и паровой фаз.

Изучение равновесной системы углекислый газ — азот показывает, что система переходит в гомогенное состояние при значительно более низких температурах и давлениях.

Так, например, точка, где наступает критическое состояние системы углекислый газ — азот, имеет координаты равными 0°С и 181 ат (рис. 2); выше этой точки жидкой фазы не существует, а существует только гомогенная фаза, которая является неустойчивой по отношению к давлению и температуре. При малейшем изменении температуры в сторону понижения система частично переходит в жидкое состояние (конечно, растворитель!), и, наоборот, при повышении температуры она опять переходит в состояние насыщенного пара.

При температуре 10°С система углекислый газ — азот уже переходит в гомогенное состояние при давлении 150 ат.



Рассмотрение равновесной системы углекислый газ — окись углерода показывает, что эта система более близка к системе  $\text{CO}_2 - \text{H}_2$  по своим физическим свойствам, а именно, при температуре  $0^\circ \text{C}$  и давлении  $200 \text{ ат}$

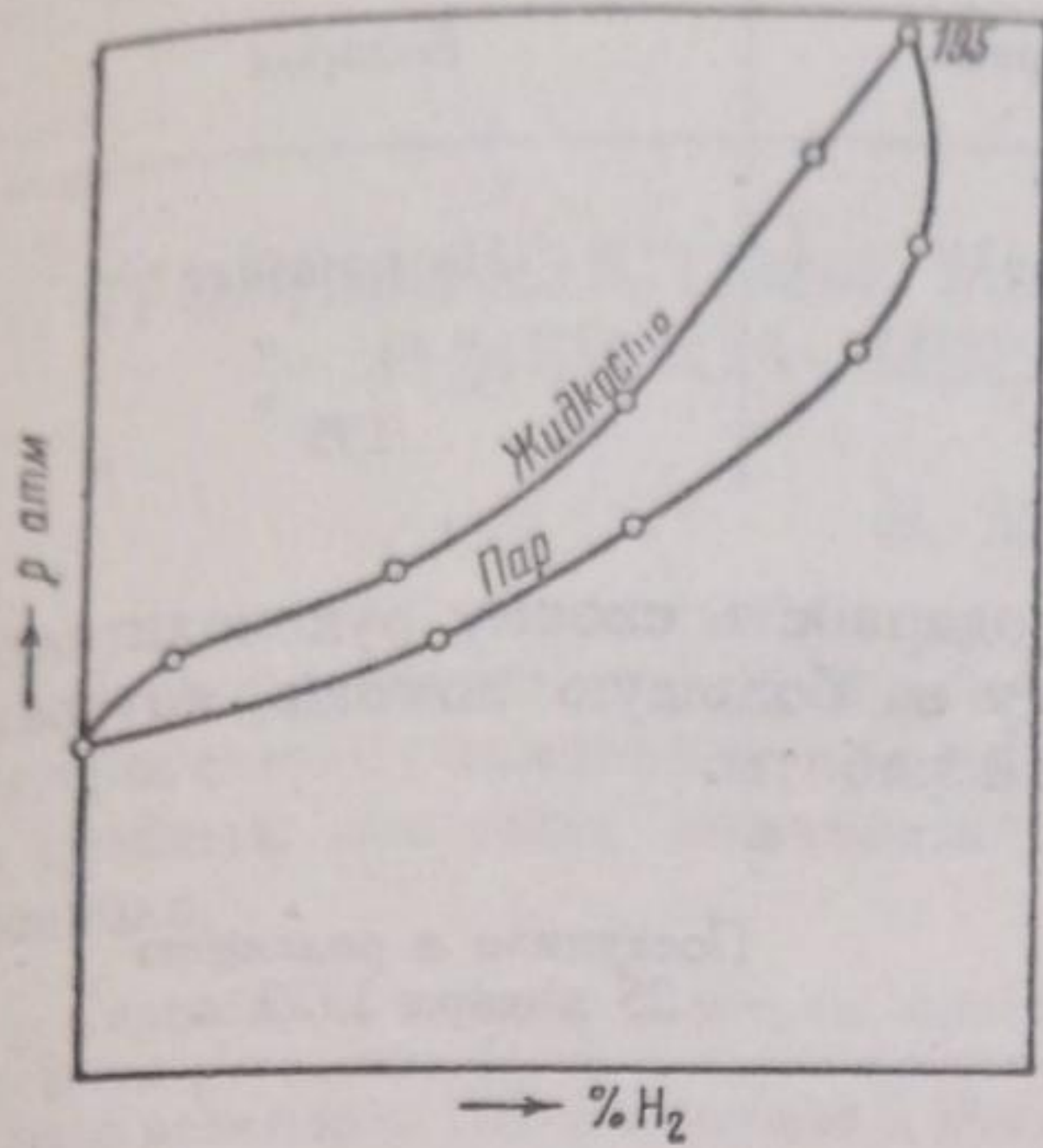


Рис. 1. Равновесие жидкость — пар в системе  $\text{CO}_2 - \text{H}_2$  при  $t 25^\circ$

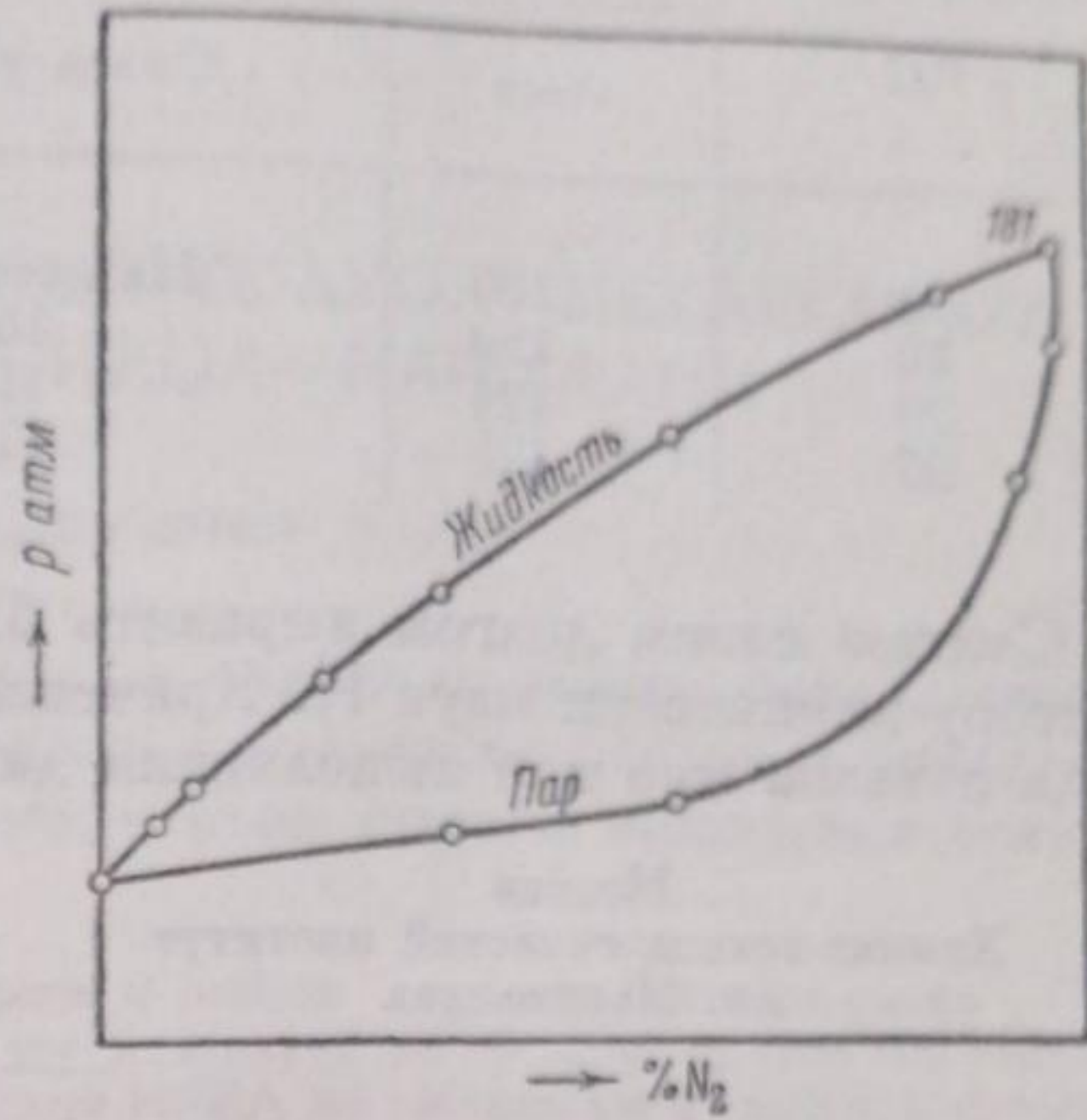


Рис. 2. Равновесие жидкость — пар в системе  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$  при  $t 0^\circ$

равновесная система углекислый газ — окись углерода не переходит в гомогенное состояние, а существуют две фазы жидкость — пар (рис. 3), и только при температуре, равной  $10^\circ \text{C}$  и давлении  $168 \text{ ат}$ , она переходит в критическое состояние (рис. 4).

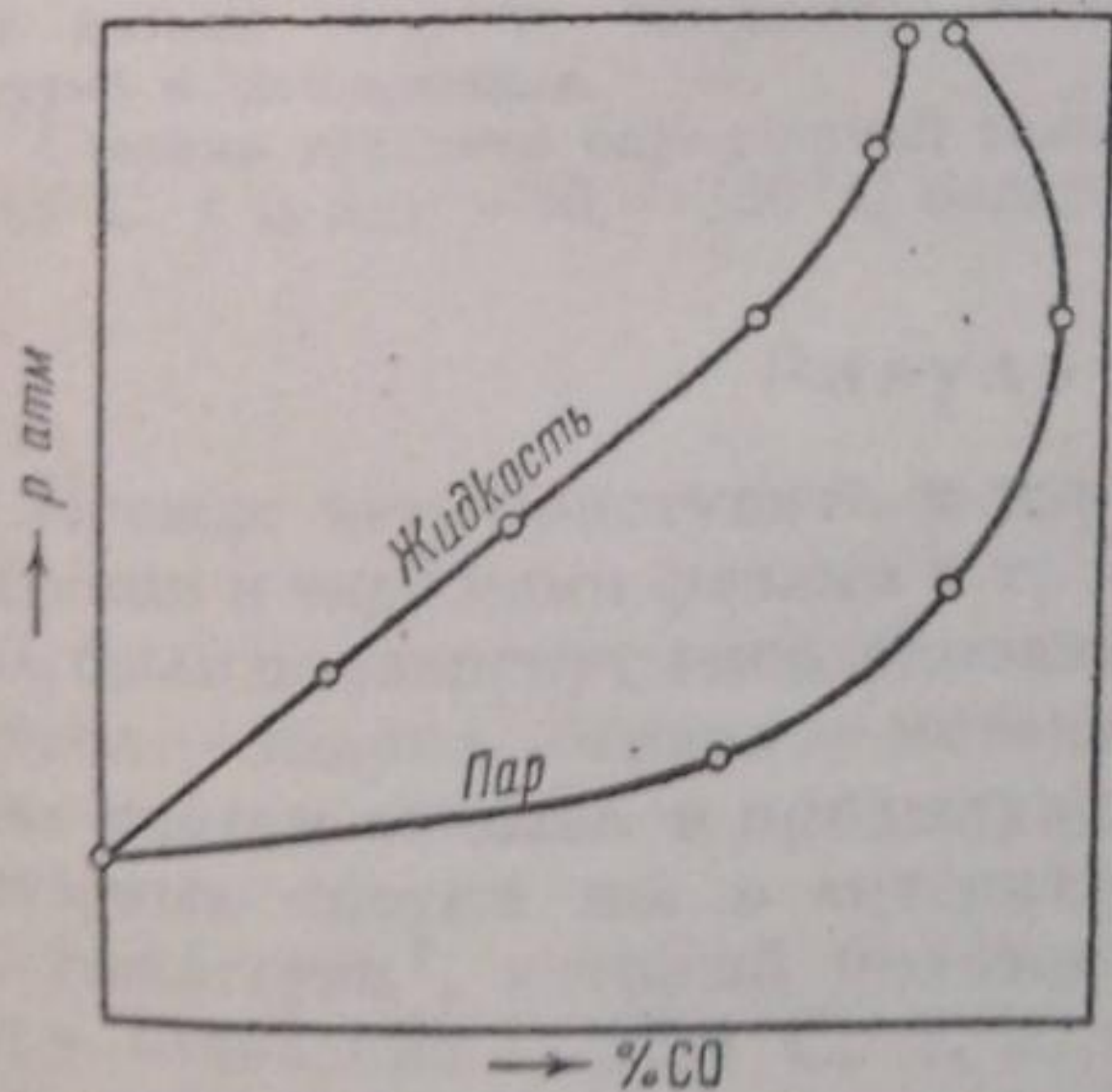


Рис. 3. Равновесие жидкость — пар в системе  $\text{CO}_2 - \text{CO}$  при  $t 0^\circ$

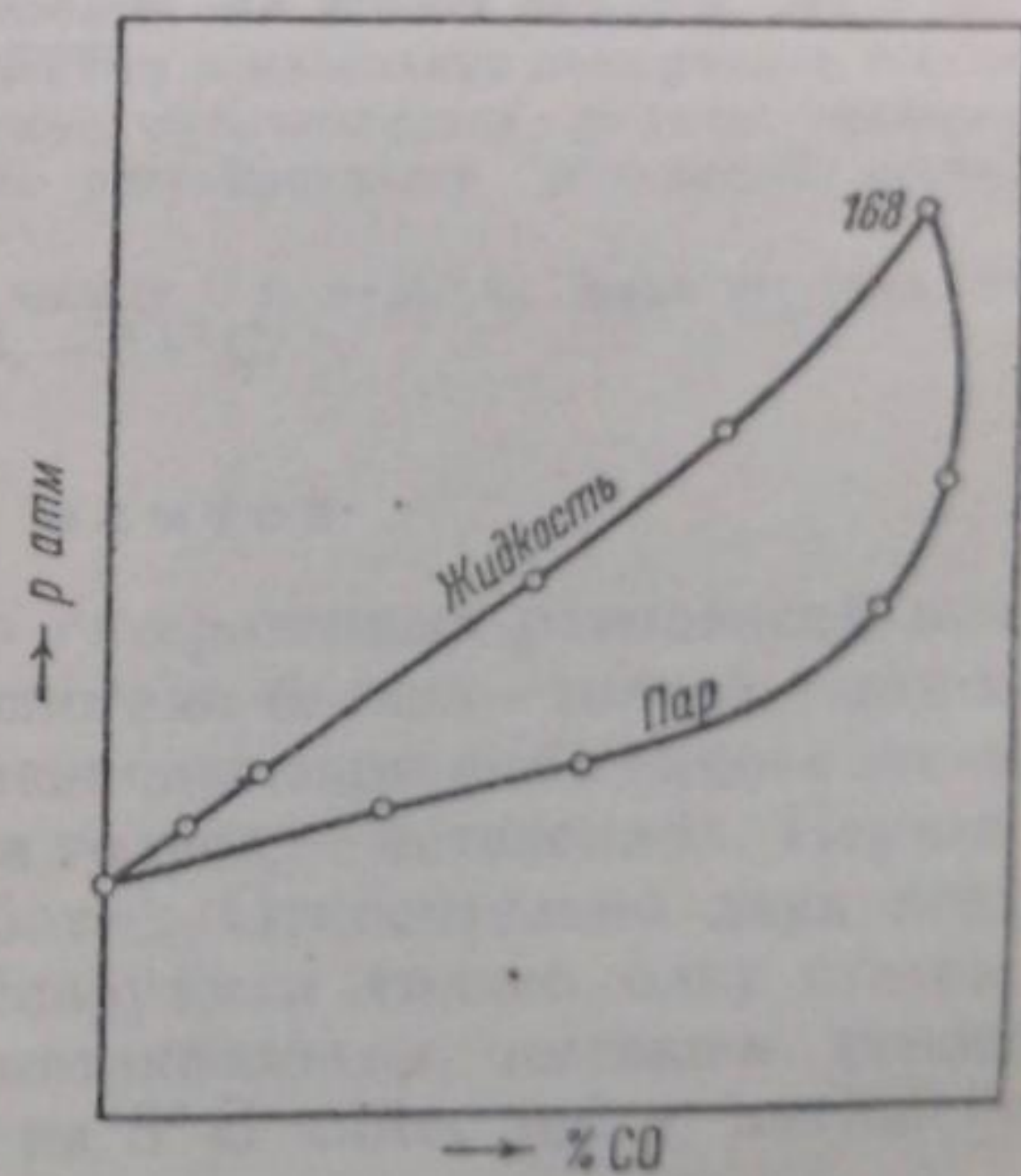


Рис. 4. Равновесие жидкость — пар в системе  $\text{CO}_2 - \text{CO}$  при  $t 10^\circ$

На основании экспериментальных данных составлена нижеприведенная таблица, показывающая пределы температур и давлений, при которых система может быть гомогенной или гетерогенной (табл. 1).

Давлением исчезновения называется то давление, при котором жидкая фаза полностью переходит в насыщенный пар и образуется гомогенная система.

Давление исчезновения или появления жидкой фазы зависит от состава данной смеси. При некотором составе смеси давление исчезновения будет максимальным. Эти максимальные значения приведены в табл. 1.



Таблица 1

Температура в °С	Максимальное давление исчезновения жидкой фазы (в ат)		
	Азот	Окись углерода	Водород
0	180	Не исчезает <sup>1)</sup>	Не исчезает
10	150	168	" "
20	126	117	" 195 "
25	121	111	

Считаю своим долгом выразить благодарность своему руководителю доктору химических наук И. Кричевскому за большую помощь, которая была оказана мне при выполнении данной работы.

Москва  
Химико-технологический институт  
им. Менделеева

Поступило в редакцию  
25 января 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. K u e n e n, Versuche über die Kondensation und die kritischen Erscheinungen von Gemischen zweier Stoffe.
2. F. C a u b e r t, Z. physik. Chem., 40, 257, 1902.
3. D u h e m, Über die Verdampfung binärer Gemische, Z. Physik. Chem., 36, 5, 1901.

1) „Не исчезает“ означает, что при давлении 200 ат, максимальном для наших опытов, система не переходит в гомогенное состояние.