

ИЗЛУЧЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАМЕНИ СЕРОУГЛЕРОДА

В. Кондратьев

Измерен абсолютный выход света в низкотемпературных пламенах сероуглерода в зависимости от состава смеси CS_2 и O_2 . Обнаружено резкое изменение выхода света в области $[\text{O}_2]/[\text{CS}_2] = 2,5-3,5$, которое, по видимому, нужно поставить в связь с резким изменением механизма реакции. Максимальный измеренный выход света составляет 1 квант на ~ 40 прореагировавших молекул сероуглерода. Показано, что излучение рассматриваемых пламен представляет собой чистую хемилюминесценцию.

В недавно опубликованной статье, посвященной спектроскопическому исследованию пламени сероуглерода [1], мы отмечали резкое увеличение яркости при переходе от серо-зеленого к сине-фиолетовому пламени, имеющему место при составе смеси $[\text{O}_2]/[\text{CS}_2] = 2,5$. В той же статье мы указывали, что этот переход не сопровождается сколько-нибудь существенным изменением скорости реакции, о чем, в частности, можно было судить по протяженности пламени. В виду того, что излучение низкотемпературного пламени CS_2 несомненно представляет собой чистую хемилюминесценцию, в резком скачке яркости пламени при практически неизменной скорости реакции можно видеть указание на изменение механизма реакции. С этой точки зрения представляло интерес более подробное изучение зависимости выхода света от состава смеси CS_2 и O_2 , чему и была посвящена настоящая работа, в которой абсолютный выход света измерялся при различных значениях отношения $[\text{O}_2]/[\text{CS}_2]$, варьирувавшемся в пределах от 2,7 до 77.

Пламя получалось в описанном ранее [2] кварцевом сосуде, нагретом до температуры около 300°C . Давление в зоне пламени в различных опытах составляло от 3 до 16 мм, скорость газа — от нескольких см^3

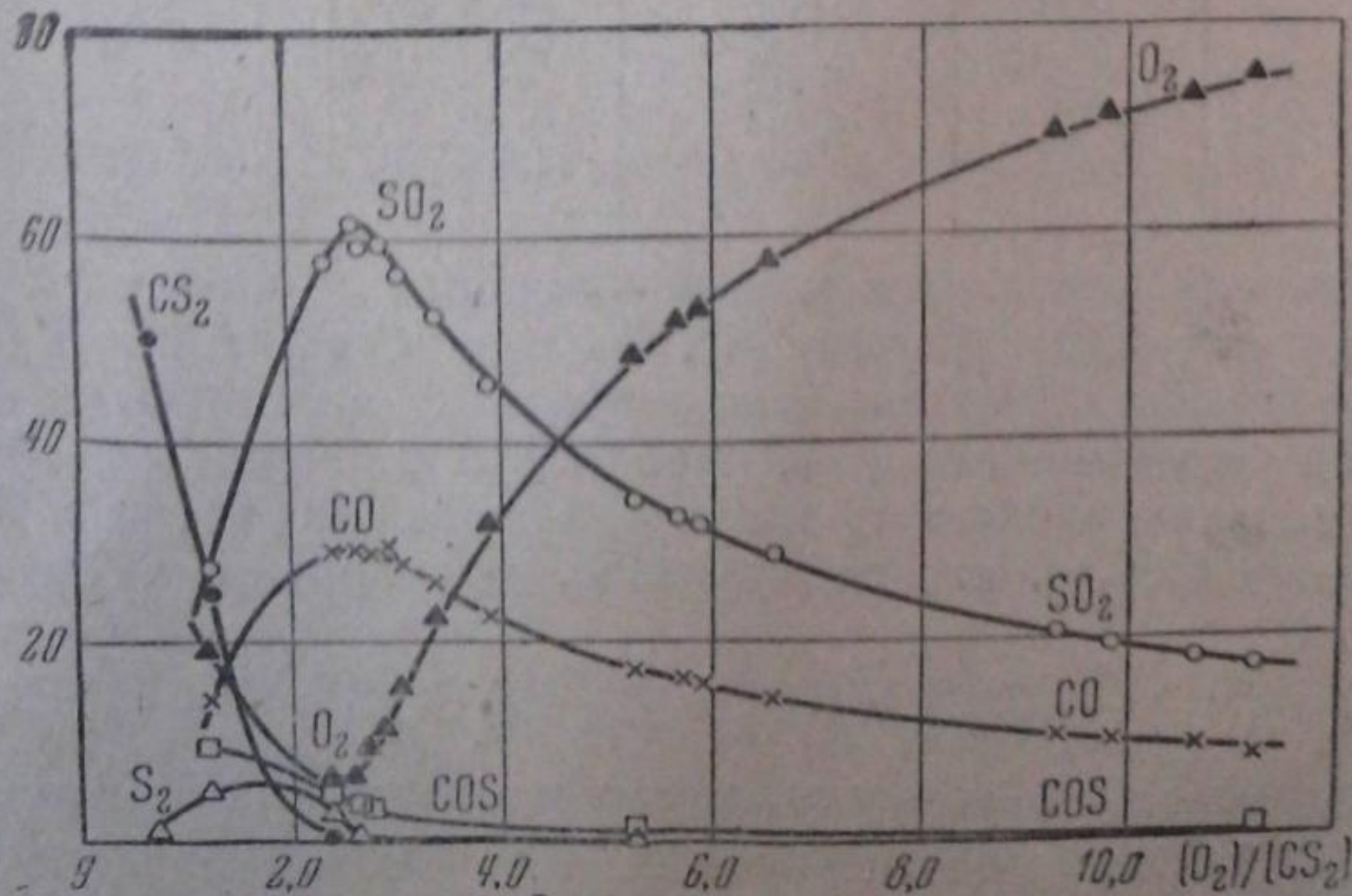


Рис. 1

до нескольких десятков см³ в 1 мин. Благодаря избытку кислорода ($\frac{O_2}{CS_2} > 2,5$, фиолетовое пламя), в описываемых опытах имело место полное сгорание CS₂, продуктами которого, согласно данным предыдущей работы [1], а также вновь проведенным анализам являются SO₂, CO и COS, причем COS составляет не более нескольких процентов от SO₂.

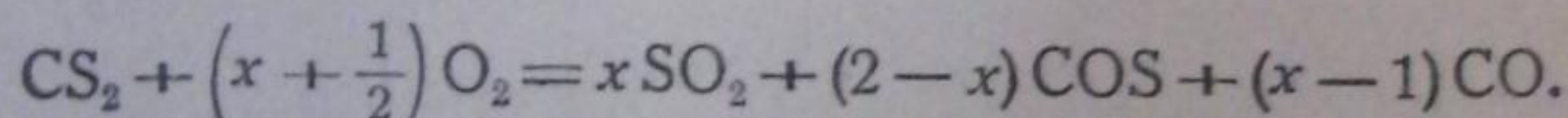
Результаты этих анализов, включая также и данные, относящиеся к смесям $[O_2]/[CS_2] < 2,5$, мы приводим в табл. 1, где состав продуктов реакции дан в процентах. Нужно отметить, что в большинстве случаев измерялась сумма $[SO_2] + [COS]$; однако, в виду малых значений концентрации $[COS]$ при больших значениях $[O_2]/[CS_2]$, можно было вычислить $[CO]$ и $[O_2]$ с достаточной точностью, положив $[COS] = 0$. Часть данных табл. 1, относящаяся к $[O_2]/[CS_2] < 12$, представлена также на рис. 1 в виде кривых.

Таблица 1

Состав продуктов низкотемпературного окисления сероуглерода

№ опыта	$\frac{[O_2]}{[CS_2]}$	% SO ₂	% COS	% CO	% O ₂	% CS ₂	% S ₂
—	0,67	24,0		24,8		50,1	1,1
—	1,21	27,6	9,2	14,3	19,1	24,8	5,1
—	2,36	57,4	4,7	29,1	5,9	0,3	2,6
—	2,60	60,9	3,2	29,0	6,7	0,0	0,2
15	2,72	59,5	2,5	28,8	9,2	0,0	0,0
16	2,88	59,2		29,5	11,3	0,0	0,0
6	3,04	56,4		28,2	15,4	0,0	0,0
17	3,28	52,9		26,5	20,6	0,0	0,0
11	3,36	51,8		25,9	22,3	0,0	0,0
2,3	3,90	45,5		22,7	31,8	0,0	0,0
—	5,26	34,1	0,5	16,8	48,6	0,0	0,0
7	5,70	32,3		16,2	51,5	0,0	0,0
18	5,86	31,5		15,7	52,8	0,0	0,0
12	6,55	28,4		14,2	57,4	0,0	0,0
19	6,74	27,6		13,8	58,6	0,0	0,0
9	9,30	20,3		10,2	69,5	0,0	0,0
21	9,50	20,0		10,0	70,0	0,0	0,0
22	9,82	19,4		9,7	70,0	0,0	0,0
20	10,6	18,0		9,0	73,0	0,0	0,0
29	11,2	16,7	0,5	8,0	74,8	0,0	0,0
27	13,1	14,7		7,3	78,0	0,0	0,0
25	14,3	13,5		6,7	79,8	0,0	0,0
23	16,0	12,1		6,0	81,9	0,0	0,0
10	16,4	11,8		5,9	82,3	0,0	0,0
28	16,8	11,5		5,8	82,7	0,0	0,0
13	20,0	9,8		4,9	85,3	0,0	0,0
24	29,5	6,7		3,3	90,0	0,0	0,0
14	77,0	2,6		1,3	96,1	0,0	0,0

За меру выхода света, как и в наших предыдущих опытах, относящихся к пламенам CO [3] и H₂ [4], бралось отношение интенсивности видимого и ультрафиолетового излучения, измеряемой числом испускаемых за единицу времени квантов, к скорости реакции, которая в данном случае определялась числом прореагировавших за тот же промежуток времени молекул CS₂, т. е. молекул CS₂, претерпевших брутто-превращение



Как видно из последней формулы, число прореагировавших молекул CS₂ равно полусумме чисел образующихся при этом молекул SO₂ и COS, которая измерялась в описываемых опытах и из которой и определялась скорость реакции.

Абсолютная интенсивность излучения определялась, как и в цитированных выше работах [3, 4], путем фотометрического сравнения почернения фотопластинки под влиянием излучения пламени с почернением, вызванным лампой Геффнера, закрытой применявшимся ранее синим фильтром. В основе этого метода лежит допущение, что квантовая чувствительность фотопластинки на всем протяжении спектра пламени CS_2 остается приблизительно постоянной и близкой к ее квантовой чувствительности в области максимума пропускания фильтра ($\lambda = 4630 \text{ \AA}$). Поскольку речь идет об определении порядка величины абсолютной интенсивности излучения пламени, такое допущение, очевидно, вполне законно. В виду того, что в описываемых опытах расстояние от реакционного сосуда, как и расстояние от лампы Геффнера до фотопластинки составляло 100 см, интенсивность излучения пламени могла быть выражена как [3]

$$J = 0,44 \cdot 10^{15} \beta \text{ квантов/сек,}$$

где β — отношение интенсивностей пламени и лампы Геффнера (закрытой синим фильтром).

Результаты измерений мы приводим в табл. 2, в первом столбце которой указан номер опыта, во втором — давление в реакционной зоне, в третьем — температура реакционного сосуда, в четвертом — величина отношения $[\text{O}_2]/[\text{CS}_2]$, в пятом — скорость реакции, измеряемая числом см^3 газообразного (при нормальном давлении и температуре) сероуглерода, прореагировавшего за 1 минуту (w), в шестом — значение величины β и в седьмом — выход света $i = \frac{\beta}{w}$. Так как скорость реакции, выражаемая числом прореагировавших в секунду молекул CS_2 , связана с величиной w соотношением

$$W = 4,5 \cdot 10^{17} w \text{ моль/сек,}$$

то абсолютный выход света $i_{\text{абс}} = \frac{J}{W}$ квантов/моль, очевидно, может быть вычислен из значений i на основании соотношения $i_{\text{абс}} \cong 10^{-3} i$.

В процессе работы выяснилось, что выход света чувствителен к состоянию стенок реакционного сосуда. А именно, между опытами 14 и 15, в связи с перемаской кранов, реакционный сосуд некоторое время находился под атмосферным давлением, после чего выход света заметно изменился¹.

Поэтому мы выделяем систематические опыты, поставленные с целью выяснения зависимости величины i от состава смеси, в две серии: серию, охватывающую опыты 2—14, и серию опытов 15—24 (за вычетом опытов 21 и 22). Данные этих опытов графически представлены на рис. 2 в виде двух кривых. Наконец, в табл. 2 отдельно выделены опыты, ставившиеся с целью выяснения влияния температуры на выход света (опыты 21 и 22 и 25—29).

Полученные нами данные показывают, что основным фактором, определяющим величину выхода света, является состав смеси. В интервале значений $[\text{O}_2]/[\text{CS}_2] = 2,5—3,5$ выход света претерпевает резкое изменение

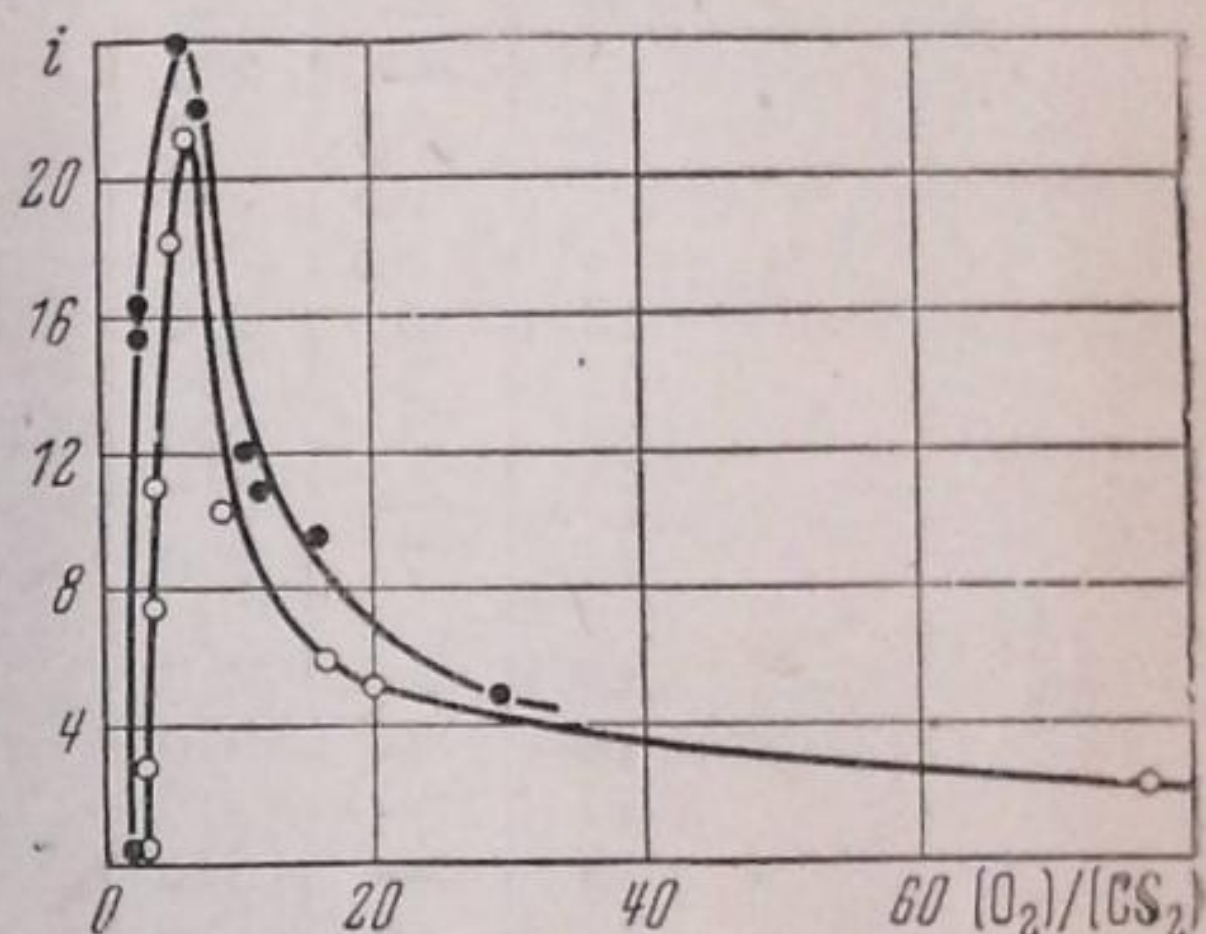


Рис. 2

¹ Это изменение не связано с повышением температуры реакционного сосуда (с 290 до 310° С), а имеет место вопреки ему, так как, как мы увидим ниже, повышение температуры, наоборот, вызывает некоторое падение выхода света.

увеличиваясь более чем в 100 раз при незначительном увеличении содержания кислорода в смеси (рис. 2). При $[O_2]/[CS_2] \cong 6$ наблюдается резкий максимум выхода света, за которым следует резкое падение величины i .

Таблица 2

Выход света при различных составах смеси

№ опыта	p , мм	$t^\circ C$	$\frac{[O_2]}{[CS_2]}$	w см ³ /мин	β	$i = \frac{\beta}{w}$
2	—	290	3,90	4,15	30,6	7,4
3	—	290	3,90	1,61	17,3	10,7
6	3,5	290	3,04	2,08	5,5	2,6
7	5,5	290	5,70	2,09	38,2	18,3
8	6,5	290	9,05	2,12	21,7	10,2
10	5	290	16,4	2,10	12,2	5,8
11	3	290	3,36	1,69	0,3	0,2
12	3	290	6,55	0,755	15,8	21,0
13	—	290	20,0	0,24	1,2	5,0
14	7	290	77,0	0,21	0,4	1,9
15	—	310	2,72	2,80	45,5	16,2
16	—	310	2,88	2,65	0,4	0,2
17	—	310	3,28	2,93	45,5	15,5
18	—	310	5,86	2,87	68,3	23,8
19	—	310	6,74	2,28	50,4	22,1
20	10	310	10,6	2,47	29,6	12,0
23	—	310	16,0	2,45	23,3	9,5
24	16	310	29,5	2,34	10,9	4,6
21	10	290	9,5	2,46	43,0	17,4
22	—	340	9,82	2,37	25,9	10,9
25	—	310	14,3	1,51	19,5	12,9
27	—	290	13,1	1,35	30,1	22,3
28	—	370	16,8	1,04	7,4	7,1
29	5	310	11,2	0,31	5,3	17,0

Общий вид кривых рис. 2 очень напоминает кривые зависимости выхода света от давления, получающиеся в случае пламен CO [5] и H₂ [6]. Однако это сходство кривых является чисто внешним. Действительно, резкое увеличение (от нуля) выхода света (аналогичное наблюдающемуся в CS₂) в случае CO и H₂ имеет место на самом нижнем пределе воспламенения и связано с резким изменением скорости реакции соответственно переходу реакции с поверхности в объем. В рассматриваемом же здесь случае (CS₂) в области резкого изменения выхода света скорость реакции не претерпевает сколько-нибудь резкого изменения, как это явствует, в частности, и из рис. 1. Так как, однако, в силу химического (неравновесного) происхождения излучения пламени CS₂ (см. ниже) выход света должен быть простой симбатной функцией скорости реакции i , поскольку последняя мало изменяется в области резкого изменения выхода света, это изменение величины i должно быть, очевидно, связано с изменением вида указанной функции, т. е. с изменением самого механизма реакции.

Указание конкретной химической схемы, которая отображала бы это изменение механизма реакции, сейчас тем более затруднительно, что до сих пор остается невыясненным вопрос о природе носителя той части спектра пламени CS₂, с которой связано резкое изменение выхода света. А именно, как показывает сравнительное изучение спектров серо-зеленого и сине-фиолетового пламени CS₂ [1], при переходе к последнему имеет место резкое усиление сплошной (или кажущейся сплошной) части

спектра. Отсутствие структуры в этом спектре и затрудняет решение вопроса об его носителе.

Далее, в отличие от пламени CO, где выход света лишь в очень малой степени зависит от температуры [7], в случае пламени CS₂ величина *i* заметно уменьшается с увеличением температуры реакционного сосуда, о чем можно судить по данным, приведенным в табл. 3, где сопоставлены результаты двух серий опытов, поставленных специально с целью выяснения температурной зависимости величины *i*. В последнем столбце этой таблицы указаны выходы света, приведенные на основании кривых рис. 2 к одинаковым значениям величины [O₂]/[CS₂] — (*i*_{испр}), с целью устранения влияния процентного состава смеси.

Отрицательный температурный коэффициент выхода света, вычисленный по данным табл. 3 (*i*_{испр}), отвечает энергии активации ~ 7 Кал; однако, вряд ли эта величина имеет какой-либо элементарно-кинетический смысл.

Наконец, давление, повидимому, не оказывает того влияния на выход света пламени CS₂, какое наблюдается в случае CO и H₂, где роль давления сводится практически исключительно к тушению хемилюминесценции [5, 6]. Об отсутствии сколько-нибудь большого

влияния давления можно судить, например, по данным опытов 8 и 14 (табл. 2), где, несмотря на близкие давления (6, 5 и 7 мм), *i*₈:*i*₁₄ ≅ 5:1. Отсутствие заметного влияния давления на выход света пламени CS₂ можно было бы рассматривать как доказательство сплошного характера большей части излучения этого пламени, так как в случае сплошного спектра, связанного с рекомбинационными процессами, тушение не должно иметь места. Однако для окончательного установления степени влияния давления на величину *i* необходимы систематические опыты, охватывающие больший интервал давлений.

Переходя к вопросу об абсолютных выходах света, на основании данных табл. 2, для максимального измеренного нами выхода мы получим величину *i*_{абс} ≅ 0,024, т. е. приблизительно один квант на 40 прореагировавших молекул CS₂. Принимая во внимание, что с учетом тушения в случае пламени CO *i*_{абс} ≅ $\frac{1}{100}$ и в случае пламени H₂ ~ 10⁻⁵, полученное выше значение *i*_{абс} ≅ $\frac{1}{40}$ мы должны считать достаточно большим и, следовательно, пламя сероуглерода — весьма активным.

Не трудно убедиться в том, что измеренные нами абсолютные интенсивности излучения пламени CS₂, как это имеет место и в случае разреженных пламен CO и H₂, неизмеримо больше интенсивности термического излучения при условиях наших опытов.

Действительно, взяв температуру пламени равной T = 600° абс, длину зоны пламени — 5 см, давление излучающих центров — 5 мм и положив вероятность излучения $\frac{1}{\tau} = 10^8$ сек⁻¹, мы найдем для числа испущенных в 1 сек. квантов, отвечающих λ = 4000 Å, число 2 вместо непосредственно измеренной величины порядка 10¹⁵ — 10¹⁶! Столь большая разница обоих чисел ставит, конечно, вне всякого сомнения химическое происхождение излучения низкотемпературных пламен сероуглерода.

Ленинград
Институт химической физики
Лаборатория элементарных процессов

Поступило в редакцию
28 февраля 1940 г.

Таблица 3
Зависимость выхода света от температуры

№ опыта	$\frac{[O_2]}{[CS_2]}$	t° C	<i>i</i>	<i>i</i> _{испр}
21	9,5	290	17,4	13,9
20	10,6	310	12,0	12,0
22	9,82	340	10,9	9,4
27	13,1	290	22,3	20,5
25	14,3	310	12,9	12,9
28	16,8	370	7,1	8,3

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Кондратьев, Журнал физич. химии, **13**, 1260, 1939.
 2. В. Кондратьев, Журнал физич. химии, **14**, 287, 1940.
 3. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, **9**, 746, 1937.
 4. М. Зискин и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, **10**, 360, 1937.
 5. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, **8**, 124, 1936.
 6. В. Кондратьев, Успехи химии, **8**, 195, 1939.
 7. Е. Кондратьева и В. Кондратьев, Журнал физич. химии, **13**, 169, 1939.
-

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИКАЛА CS В ЗОНЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАМЕНИ СЕРОУГЛЕРОДА

В. Кондратьев

Путем измерений коэффициентов поглощения полосы $0'0''$ в системе ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ CS изучено распределение концентрации радикала CS вдоль зоны низкотемпературного пламени сероуглерода при различных составах смеси CS_2 и O_2 (вблизи $[O_2]/[CS_2] = 2,5$). Резкое уменьшение концентрации CS с увеличением содержания кислорода в смеси поставлено в связь с постулируемым изменением химического механизма реакции.

Наличие радикала CS в зоне низкотемпературного пламени сероуглерода явствует как из спектра испускания¹, так и из спектра поглощения² этого пламени. В последней работе автором было показано, что измеримые количества CS наблюдаются лишь в богатых смесях состава $[O_2]/[CS] < 2,5$, быстро уменьшаясь с увеличением содержания кислорода в смеси. В спектрах пламен, получающихся в случае смесей состава $[O_2]/[CS_2] \geq 2,5$, CS совершенно отсутствует. В этом случае пламена имеют сине-фиолетовую окраску и большую яркость в отличие от сравнительно бледных серо-зеленых пламен богатых смесей.

Исчезновение CS в бедных смесях, очевидно, можно объяснить, либо допуская, что в этом случае в результате быстрой реакции с кислородом сильно уменьшается стационарная концентрация CS, либо же связывая факт исчезновения CS с изменением механизма реакции. С целью нахождения правильного объяснения этому факту и было предпринято настоящее исследование распределения радикала CS вдоль зоны низкотемпературного пламени CS_2 .

Относительные концентрации CS определялись по его спектру поглощения, для чего реакционный сосуд, аналогичный описанному ранее² и представлявший собою трубку из прозрачного кварца диаметром в 2,5 см и длиной около 15 см, помещался между кварцевой разрядной трубкой — источником света и щелью спектрографа. Реакционный сосуд был укреплен на рейтере, посаженном на шину оптической скамьи, что давало возможность перемещать сосуд в направлении, параллельном его оси, ориентированной перпендикулярно оптической оси спектрографа и оси разрядной трубки. Таким образом можно было изучать спектр поглощения пламени в различных его частях (вдоль оси реакционного сосуда). Для обеспечения возможности перемещения реакционного сосуда при наличии горящего в нем пламени подвод к нему сероуглерода осуществлялся через систему трех шлифов, допускающих свободное перемещение сосуда в пределах ~ 15 см, подвод же кислорода и отвод продуктов реакции — через резиновые трубки.

Несмотря на сравнительно небольшую толщину поглощающего слоя (2,5 см) даже при применении в качестве источника света водородной трубки были обнаружены отчетливые полосы поглощения CS (полосы $0'0'' 2575,6/76,7$ и $1'0'' 2509,5$). Однако при количественных измерениях

¹ A. Fowler and W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc., 132, 310, 1931.

² В. Кондратьев, Журнал физич. химии, 13, 1260, 1939.

поглощения (измерение коэффициентов поглощения) в качестве источника света был взят разряд в парах CS_2 на основании следующих соображений. Прежде всего дискретный спектр допускает большую точность фотометрических измерений по сравнению с непрерывным спектром водородной трубки. Далее, при применении разряда в CS_2 — некотором подобии линейчатого метода поглощения — можно было ожидать и повышения чувствительности измерений.

Относительные концентрации CS находились из принимавшихся пропорциональными им коэффициентов поглощения полосы $0'0''$. Последние же определялись из отношения интенсивностей полос $0'0''$ и $1'1''$ (2589,7/92,1), что исключало ошибки, связанные с колебаниями интенсивности источника света. Возможность использования полосы $1'1''$ в качестве стандарта обуславливается ее практической непоглощаемостью, так как числа молекул, находящихся при температуре пламени ($\sim 300^\circ\text{C}$) на уровне $0''$ и $1''$, должны находиться в отношении $\sim 25/1$. Что же касается самого отношения интенсивностей полос $0'0''$ и $1'1''$, то, работая в области малых почернений, это отношение приблизительно можно было отождествить с отношением соответствующих, непосредственно измеряемых почернений.

Обозначая интенсивности полос $0'0''$ и $1'1''$ в спектре источника света соответственно через J_0^0 и J_1^0 и интенсивности тех же полос после прохождения поглощающего слоя через J_0 и J_1 , причем $J_0 = J_0^0 e^{-\mu l}$ и $J_1 = J_1^0$, мы имеем $\mu l = \ln \frac{J_0^0}{J_0} = \ln \frac{J_0^0/J_1}{J_0/J_1}$, или, заменяя, согласно вышесказанному, отношение интенсивностей отношением соответствующих почернений, получаем $\mu l = \ln \frac{S_0^0/S_1^0}{S_0/S_1}$. На каждой пластинке, на ряду с спектрами поглощения пламени на различных расстояниях L от сопла, через которое в реакционный сосуд поступали пары сероуглерода, снимался также спектр источника света, не искаженный поглощением. Определяя путем фотометрирования последнего (на микрофотометре Молля) отношение S_0^0/S_1^0 и из спектров поглощения величины — S_0/S_1 по предыдущей формуле, можно было вычислить соответствующие значения коэффициентов поглощения μl .

Опыты велись с богатыми смесями CS_2 и O_2 . В большинстве опытов пламена имели характерную для этих смесей серо-зеленую окраску. В случае смесей состава, близкого к $[\text{O}_2]/[\text{CS}_2] = 2,5$, часть пламени была окрашена в серо-зеленый, часть в сине-фиолетовый цвет. При этом, как уже отмечалось в цитированной выше работе², в условиях описываемых опытов при давлениях, меньших ~ 4 мм, сине-фиолетовая зона оказывается расположенной со стороны откачки, при больших же давлениях — со стороны входа газов.

Типичные кривые распределения CS вдоль зоны пламени приведены на рис. 1 ($p < 4$ мм) и рис. 2 ($p > 4$ мм); порядок кривых I, II... отвечает увеличивающемуся отношению $[\text{O}_2]/[\text{CS}_2]$.

Обращаясь к анализу этих кривых, представляющих коэффициенты поглощения полосы $0'0''$ $\text{CS}(\mu l)$, пропорциональные относительным концентрациям CS , в функции расстояния от отверстия сопла, мы прежде всего должны отметить, что условия опытов, к которым относятся эти кривые, контролировались в недостаточной мере. Поэтому простое сравнение кривых не может дать правильного представления об изменении концентрации CS в пламени с изменением состава смеси. Следовательно, каждая кривая должна рассматриваться независимо от остальных.

Рассмотрим вначале кривые рис. 1. Как уже указывалось выше, кривая I отвечает наименьшему значению отношения $[\text{O}_2]/[\text{CS}_2]$. В этом случае пламя во всех его частях имело ровную серо-зеленую окраску с слабо выраженным максимумом интенсивности при $L = 5$ см. Согласно

рис. 1, на $L = 5$ см падает также и максимум концентрации CS (также слабо выраженный), что является вполне естественным, в виду химического происхождения как излучения пламен CS_2 , так и радикалов CS в зоне этих пламен². Далее, из кривой I мы видим, что в этом случае концентрация CS мало изменяется с продвижением от максимума в сторону откачки. Результатом этого является вынос CS из зоны пламени².

Кривая II, отвечающая несколько большему содержанию O_2 в смеси по сравнению с кривой I, в общих чертах оказывается сходной с кривой I. Однако максимум концентрации, также совпадающий с максимумом яркости пламени, здесь более резко выражен и расположен несколько ближе ($L = 4$ см) к отверстию сопла.

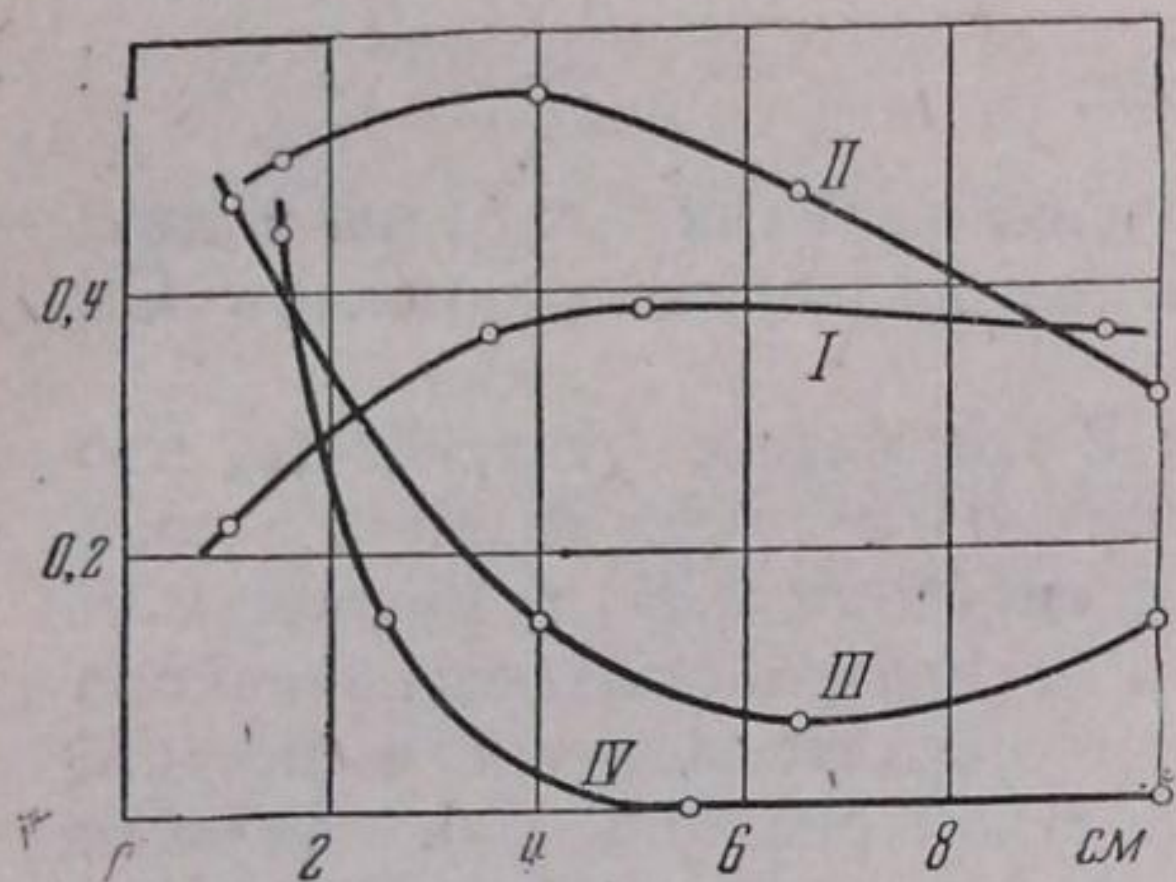


Рис. 1

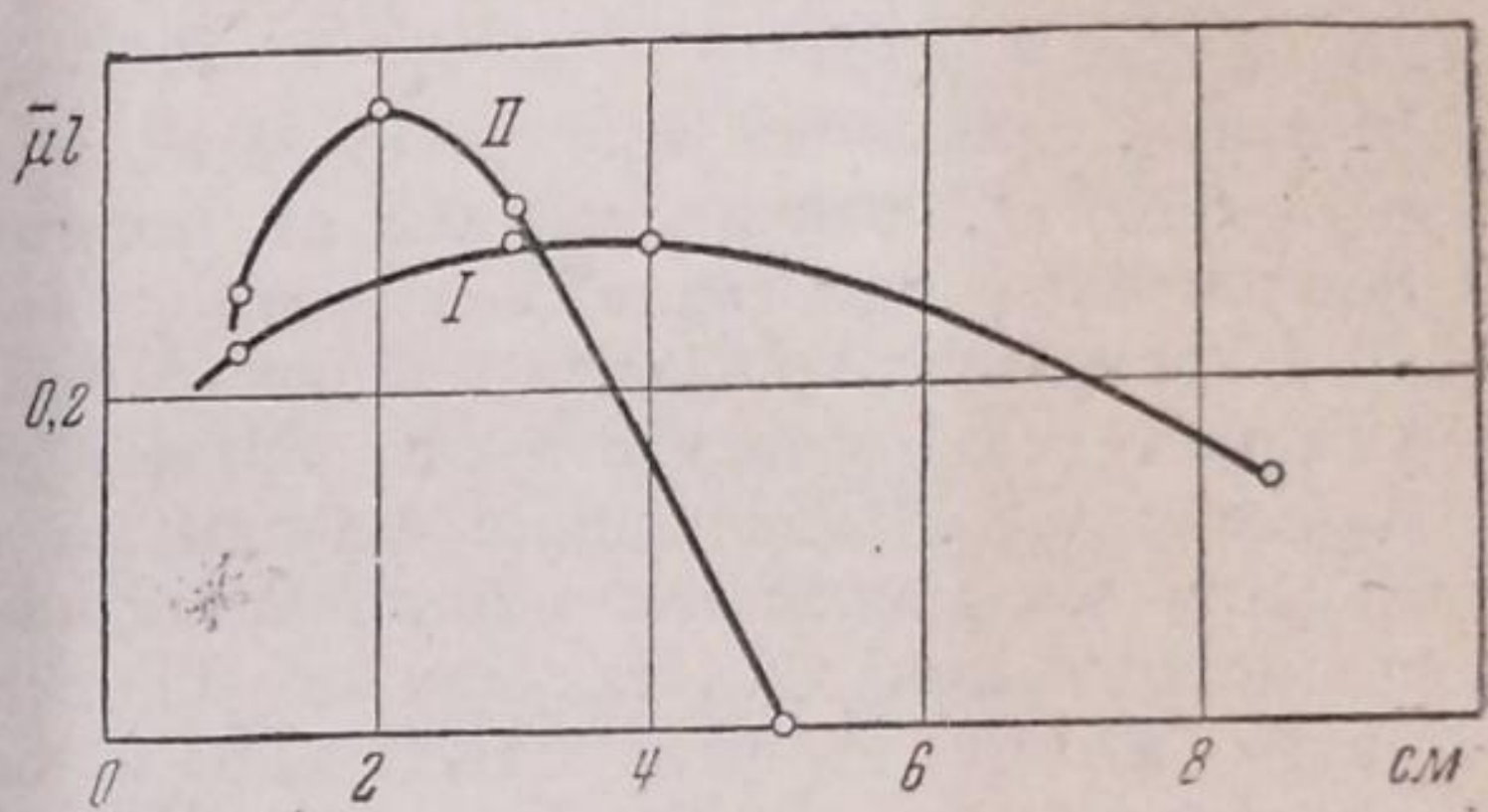


Рис. 2

В случае кривой III отношение $[O_2]/[CS_2]$ близко к 2,5. В этом случае пламя резко разделяется на две зоны: серо-зеленую, расположенную ближе к соплу, и сине-фиолетовую. Граница между зонами проходит при $L = 4$ см. При $L = 6,5$ см лежит максимум яркости в фиолетовой зоне, совпадающий, как это видно из кривой III, с минимумом концентрации CS. Максимум яркости в серо-зеленой зоне, как и максимум концентрации CS, здесь расположен еще ближе к отверстию сопла ($L < 4$ см).

Картина еще более резко выражена в случае кривой IV, отвечающей максимальному содержанию O_2 в смеси (однако, близкому к $[O_2]/[CS_2] = 2,5$). В этом случае граница между серо-зеленой и сине-фиолетовой зонами лежит приблизительно при $L = 2,5$ см. Из кривой IV мы видим, что подавляющая часть CS приходится на серо-зеленую зону ($L \leq 2,5$ см). Уже приблизительно в середине сине-фиолетовой зоны при $L = 5,5$ см отсутствуют измеримые количества CS.

Значительное преобладание CS в серо-зеленой зоне пламени характерно также и для пламен, горящих при более высоких давлениях (рис. 2). При условиях опыта, отвечающих кривой I рис. 2, граница между сине-фиолетовой ($L \leq 3$ см) и серо-зеленой зонами ($L \geq 3$ см) проходит при $L = 3$ см, в случае кривой II — при $L = 2$ см. Мы видим, что в том и другом случае максимум концентрации CS приходится на границу раздела двух зон пламени.

Наличие радикалов CS в зоне сине-фиолетового пламени, расположенной при высоких давлениях со стороны входа газов в реакционный сосуд, повидимому, в основном должно быть обусловлено диффузией CS из серо-зеленой зоны. Действительно, вычисляя время диффузии радикалов CS на расстояние $l = 1$ см по известной формуле

$$\tau = \frac{3\pi}{4} \frac{l^2}{v^2} Z$$

(v — средняя тепловая скорость молекул CS и Z — среднее число столкновений, испытываемых молекулой CS за 1 сек.), мы найдем для $300^\circ C$

$$\tau \cong \frac{3}{1000} p \text{ сек.},$$

где p — давление в мм в реакционном сосуде. С другой стороны, вычисляя скорость массового движения газов в реакционном сосуде по формуле

$$V = \frac{7}{5} \frac{T}{273} \frac{760}{p} \frac{V_0}{t} \frac{1}{S},$$

где T — абсолютная температура пламени ($\cong 573^\circ$), V_0/t — объем израсходованного за 1 сек. кислорода (приведенный к нормальным T и p), S — сечение реакционного сосуда ($S = 4,9 \text{ см}^2$) и $7/5$ — значение величины $\frac{[O_2] + [CS_2]}{[O_2]}$, — мы получим* для времени перемещения газа на 1 см

$$t_1 = \frac{1}{V} \cong \frac{p}{65} \text{ сек.}$$

(p в мм). Сравнивая вычисленные нами значения величин τ и t_1 , мы видим, что $t_1 \cong 5 \tau$, откуда и следует возможность диффузии радикалов CS против движения газов**.

В результате анализа кривых рис. 1 и 2 мы можем утверждать, что радикал CS присутствует преимущественно в серо-зеленой зоне пламени CS_2 . Совпадение максимума концентрации CS с максимумом яркости этой зоны пламени является новым доказательством химического происхождения² CS , так как это совпадение свидетельствует о прямой связи между концентрацией CS и скоростью реакции (w). Полагая скорость образования радикалов CS функцией скорости реакции — $f(w)$ и связывая их исчезновение с реакцией CS с O_2 , мы получим для стационарной концентрации CS следующее выражение: $[CS] = \frac{f(w)}{k[O_2]}$. Это выражение, видимо, может дать объяснение резкому, почти скачкообразному изменению концентрации CS в пламени CS_2 , наблюдающемуся при незначительном изменении состава смеси вблизи $[O_2]/[CS_2] = 2,5$ ***, лишь в том случае, если столь же резкую зависимость от состава смеси приписать величине $f(w)$. Так как, однако, сама скорость реакции в точке $[O_2]/[CS_2] = 2,5$ меняется очень мало, о чем можно судить по отсутствию заметного изменения размеров зоны пламени при переходе от серо-зеленого к сине-фиолетовому пламени (и обратно) — при увеличении отношения $[O_2]/[CS_2]$, — то требование резкой зависимости $f(w)$ от состава смеси, очевидно, равносильно требованию изменения функциональной зависимости $f(w)$, т. е. фактически — изменения самого механизма реакции.

Таким образом мы приходим к заключению, что ближе к действительности должно быть второе из высказанных в начале настоящей статьи предположений, а именно, что резкое изменение концентрации CS в пламени с изменением состава смеси вблизи $[O_2]/[CS_2] = 2,5$ нужно связать с изменением механизма реакции. К аналогичному заключению приводит также и изучение выхода света в пламенах CS_2 , как это мы покажем в следующей публикации. Однако в данный момент мы еще не в состоянии дать сколько-нибудь достоверное химическое обоснование постулируемому нами изменению механизма реакции.

Ленинград

Институт химической физики
Лаборатория элементарных процессов

Поступило в редакцию
28 февраля 1940 г.

* Среднее значение величины V_0/t в описанных опытах составляло $\sim 0,15 \text{ см}^3/\text{сек.}$

** Однако, видимо, нужно допустить также и непосредственное образование сравнительно небольших количеств CS в самой сине-фиолетовой зоне, что, в частности, является из подъема кривой III на рис. 1 при $L > 6,5 \text{ см.}$

*** Так, при $[O_2]/[CS_2] = 2,4$ мы имеем сплошь серо-зеленое пламя и большую концентрацию CS , в то время как при $[O_2]/[CS_2] = 2,7$ — сине-фиолетовое пламя и полное отсутствие измеримых количеств CS .

ВОССТАНОВЛЕНИЕ УГЛЕКИСЛОТЫ УГЛЕМ

А. Ф. Семечкова и Д. А. Франк-Каменецкий

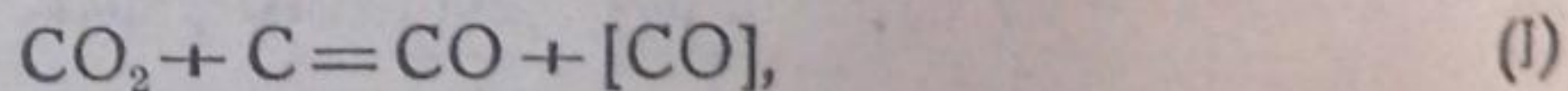
Кинетика реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ исследована статическим методом при температурах 600—900°С и давлениях 50—200 мм Hg. Согласно принятой кинетической схеме, первичной стадией является реакция $\text{CO}_2 + \text{C} = \text{CO} + [\text{CO}]$ ($[\text{CO}]$ означает химически адсорбированную CO), которая идет на чистой поверхности угля и требует активации в газовой фазе. Энергия активации этой реакции около 27 Кал и не зависит от свойств поверхности. Накапливающаяся на поверхности $[\text{CO}]$ препятствует реакции. Энергия десорбции $[\text{CO}] \rightarrow \text{CO}$ зависит от свойств поверхности, в особенности от минеральных примесей, и сильно снижается при введении железа. При низких температурах наблюдается активированная адсорбция CO_2 , которая также препятствует реакции.

Кинетика реакции углекислоты с углем изучалась многими исследователями. Большая часть работ проводилась по динамическому методу. Поток углекислоты пропускался над поверхностью угля при постоянном давлении, равном 1 атм, и определялось количество образовавшейся окиси углерода.

Таким образом исследовалась обычно зависимость скорости реакции от температуры при постоянном давлении и определялась кажущаяся энергия активации. Значения этой величины менялись в широких пределах, в зависимости от рода применявшегося угля. Много работ посвящено вопросу о влиянии минеральных примесей на скорость этой реакции. Полученные разными исследователями результаты хотя частично и противоречат друг другу, однако, вполне определенно указывают на то, что введение железа и калия увеличивает скорость реакции.

В этих исследованиях, как почти во всех работах, посвященных реакционной способности угля, разные сорта угля сравнивались в некоторых определенных, произвольным образом выбранных, условиях. В литературе почти нельзя найти материала, который показывал бы, как меняется зависимость скорости реакции от параметров с изменением свойств поверхности угля.

Статический метод изучения кинетики применялся к рассматриваемой реакции Лэнгмюром [1] и Брумом и Трэверсом [2]. Этими исследователями было открыто то весьма важное обстоятельство, что на очищенной поверхности угля реакция при низких температурах идет без изменения давления, т. е. согласно уравнению



где $[\text{CO}]$ — химически адсорбированная CO.

Кинетика восстановления углекислоты беззольным активированным сахарным углем изучалась в статических условиях одним из авторов настоящей работы [3]. При этом удалось прямыми опытами показать, что на поверхности, которая была в контакте с CO_2 или CO, скорость реакции меньше, чем на поверхности, откачанной при высоких температурах. Это было объяснено накоплением на поверхности химически адсорбированной $[\text{CO}]$, которая препятствует реакции. При более низких температурах была обнаружена активированная адсорбция CO_2 , которая

также препятствует реакции. До сих пор были опубликованы только качественные результаты исследования; количественные результаты включены в настоящую работу.

В предыдущей работе [3] были предложены две возможные схемы механизма реакции. В настоящей работе мы будем пользоваться более простой из них, согласно которой реакция [I] происходит прямым ударом активированных молекул CO_2 о свободную от $[\text{CO}]$ и $[\text{CO}_2]$ поверхность угля.

Методика эксперимента

Уголь помещался в кварцевый сосуд объемом $129,5 \text{ см}^3$ и откачивался при 900°C до 10^{-3} мм Hg . Затем уголь охлаждался в вакууме до температуры опыта и при этой температуре углекислота впускалась в реакционный сосуд.

В течение опыта давление отсчитывалось по ртутному манометру и состав газа определялся посредством измерения его теплопроводности. Для последней цели часть газа из реакционного сосуда переводилась в капилляр с вольфрамовой нитью и измерялся ток, требуемый для поддержания постоянного сопротивления нити. Капилляр был помещен в тающий лед. После анализа газ возвращался в реакционный сосуд. Схема установки изображена на рис. 1.

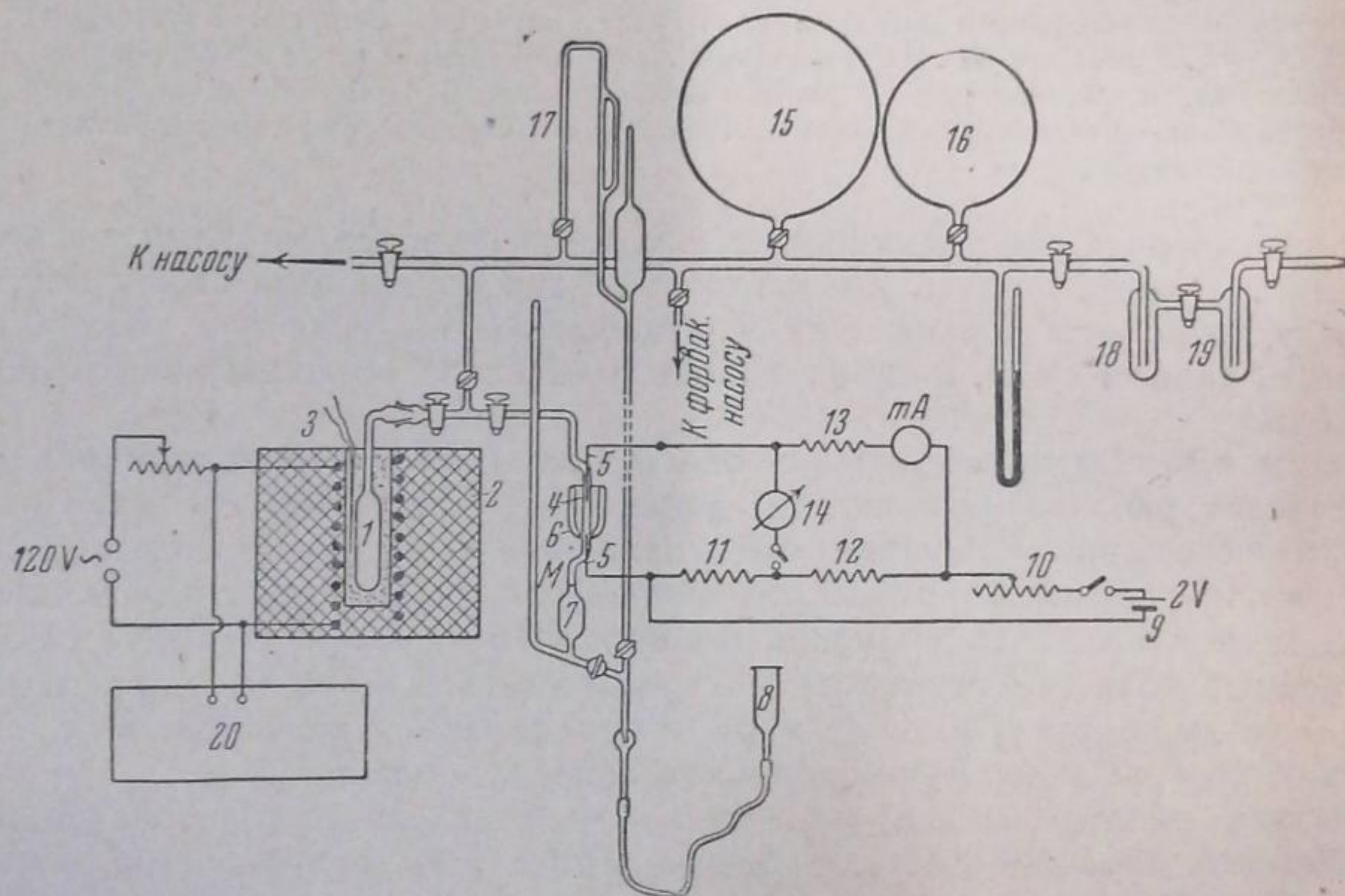


Рис. 1. Схема установки: 1 — реакционный сосуд; 2 — печь; 3 — термопара; 4 — вольфрамовая нить; 5 — платиновые впаи; 6 — сосуд Дьюара со льдом; 7 — стеклянный шарик для ртути; 8 — груша для ртути; 9 — аккумулятор; 10 — реостат со скользящим контактом; 11—13 — постоянные сопротивления; 14 — нулевой гальванометр; 15, 16 — запасные колбы для газов; 17 — манометр Мак-Леода; 18, 19 — ловушки; 20 — терморегулятор Ковальского

Опыты проводились при температурах от 600 до 900°C и давлениях 50 — 200 мм Hg . При таких давлениях теплопроводность газа практически не зависит от давления. При принятых условиях опыта количество угля практически не изменялось в течение эксперимента. В опытах с $0,5 \text{ г}$ угля порция угля менялась после каждого трех опытов; в опытах с 5 г угля в этом не было необходимости.

Углекислота приготавливалась посредством термического разложения бикарбоната натрия, сушилась над хлористым кальцием и пятиокисью фосфора и несколько раз перегонялась из жидкого воздуха.

Беззольный активированный сахарный уголь приготавливался из чистой сахарозы. Сахароза многократно перекристаллизовывалась из водного раствора, посредством осаждения спиртом, и обугливалась в кварцевой чашке при 160°C . Полученный уголь измельчался, прокаливался в токе водорода при 600°C до прекращения выделения летучих и снова измельчался с просеиванием через сито с 1600 отверстиями на 1 см^2 . Уголь содержал $0,07\%$ золы.

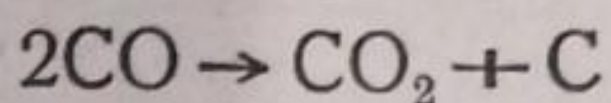
Для введения в уголь минеральных примесей применялся метод, употреблявшийся Ададуровым и Григорьевым [8]. Он состоит в кипячении угля в течение 10 мин

с 10% раствором нитрата металла. Испытывались два металла: железо и алюминий. Уголь затем быстро отфильтровывался от раствора и сушился при 110°С в течение двух часов. Количество адсорбированного металла составляло в случае железа 7% и в случае алюминия 5% от веса угля.

Для сравнения с этими углями известного происхождения была подвергнута исследованию проба технического кокса, измельченного до той же максимальной величины частиц. Кокс содержал 8,09% воды следующего состава: SiO₂ 45,43%; Al₂O₃ 25,20%; Fe₂O₃ 12,75%; CaO 2,93%; MgO 1,90%; Na₂O 0,79%; K₂O 2,89%; SO₃ 1,56%. Кокс измельчался в медной ступке и содержал поэтому некоторое количество меди. Работа по приготовлению углей была выполнена В. А. Боровинской.

Результаты и их обработка

Равновесие. Большая часть опытов проводилась с CO₂ как исходным веществом. Опыты с обратной реакцией:



имели чисто качественный характер. Эта реакция протекала на беззольном угле очень медленно, на коксе же и на угле, содержащем железо, — с заметной скоростью.

Положение равновесия было определено в нескольких опытах, с обеих сторон, для беззольного угля и для угля с железом. Результаты хорошо сходятся с равновесными концентрациями, вычисленными из спектроскопических данных (табл. 1).

Кинетической обработке подвергались только те части кинетических кривых, которые лежат достаточно далеко от равновесия.

Форма кинетических кривых. На рисунках представлены типичные кинетические кривые для высоких (рис. 2), средних (рис. 3) и низких (рис. 4) температур. p_1 обозначает парциальное давление CO, p_2 — парциальное давление CO₂. Особый интерес представляет кривая общего давления p . При низких температурах замечается небольшое начальное падение давления, после чего давление остается постоянным. Это падение давления наблюдалось даже и при столь низких температурах, при которых восстановление углекислоты вообще не замечается.

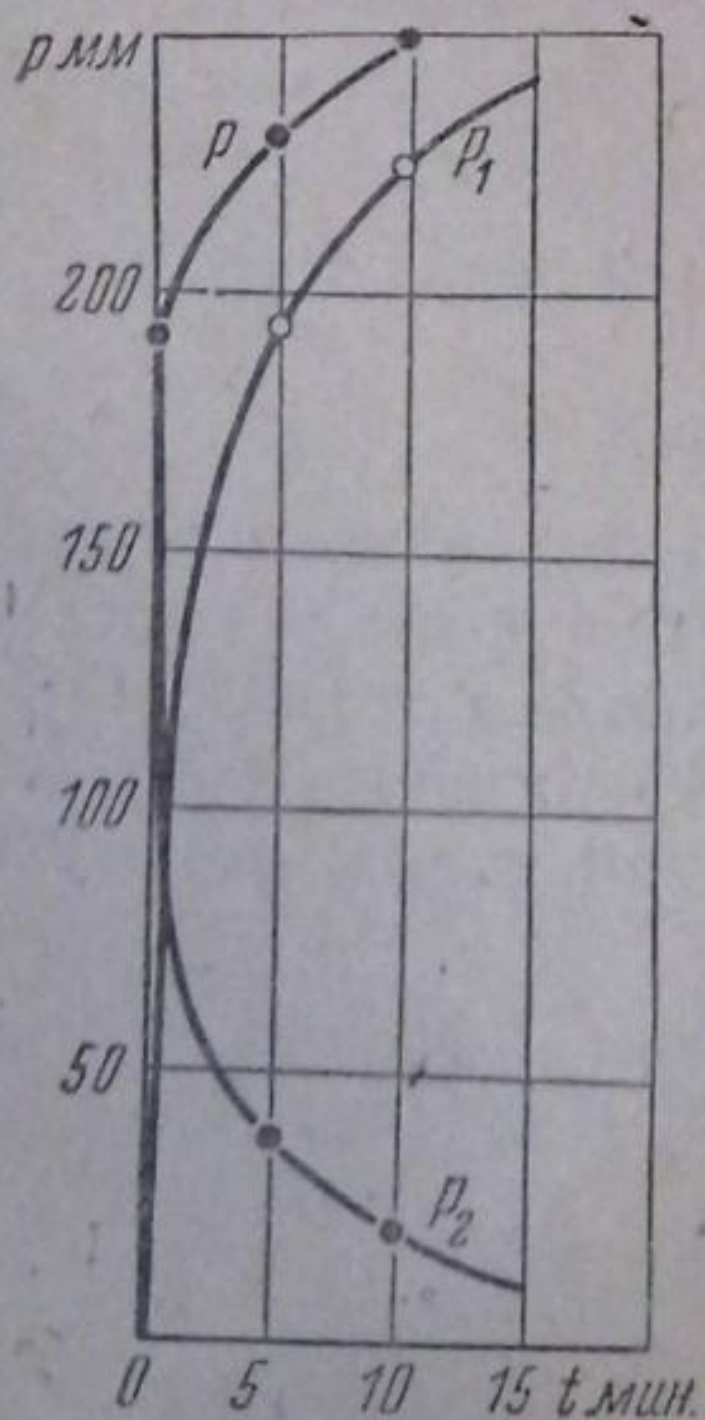


Рис. 2. Кинетическая кривая при высокой температуре (900°С)

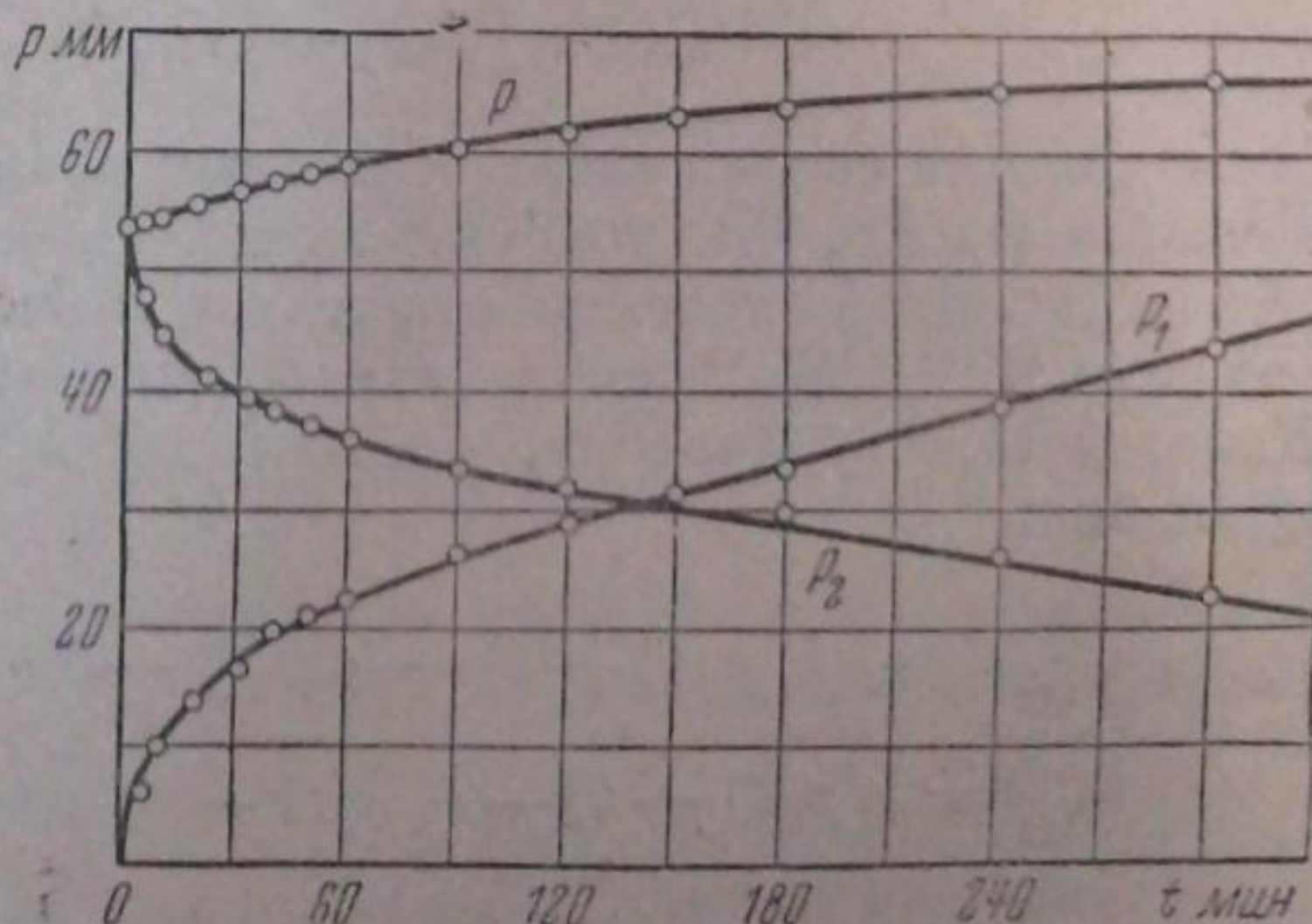


Рис. 3. Кинетическая кривая при средней температуре (770°С)

Таблица 1

Т° К	Равновесная концентрация CO, объемн. %		
	вычисленная из спектроскопических данных	наблюденная	
		беззольный уголь	уголь с Fe
800	34,5	33,1	35,1
920	82,6	81,5	83,0

Следовательно, его нельзя объяснить каким-либо вторичным процессом, как это принимали Брум и Трэверс [2]. Мы объясняем это начальное падение давления активированной адсорбцией CO_2 .

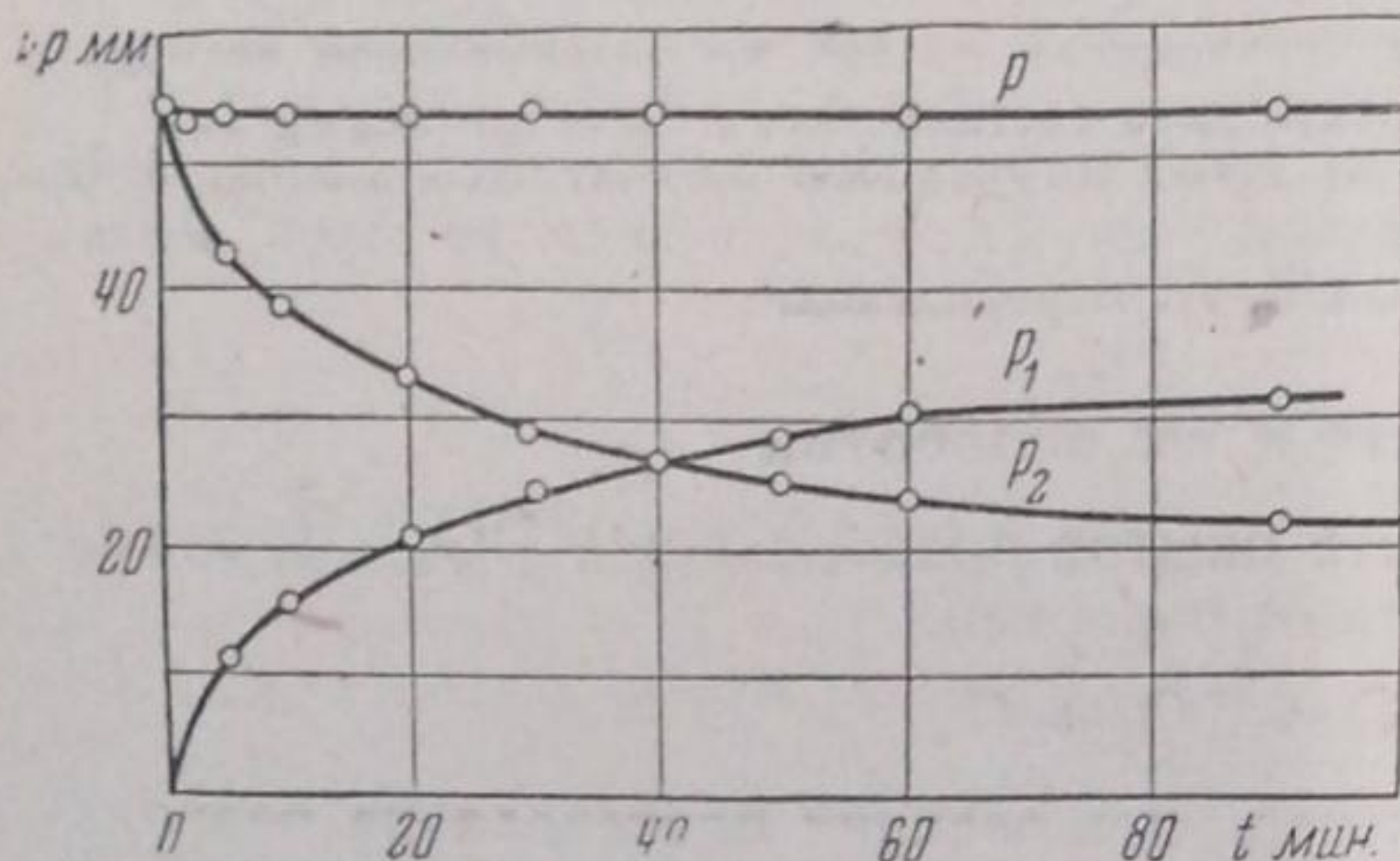


Рис. 4. Кинетическая кривая при низкой температуре (601°C)

При высоких температурах, уже вскоре после начала опыта, приращение полного давления становится эквивалентным количеству образовавшейся CO , что отвечает стационарному состоянию поверхности.

Реакционная поверхность и роль диффузии. Полная поверхность, измеренная посредством метиленовой сини, составляет для сахарного угля $6,75 \text{ м}^2/\text{г}$ и для кокса $6,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом мы можем считать,

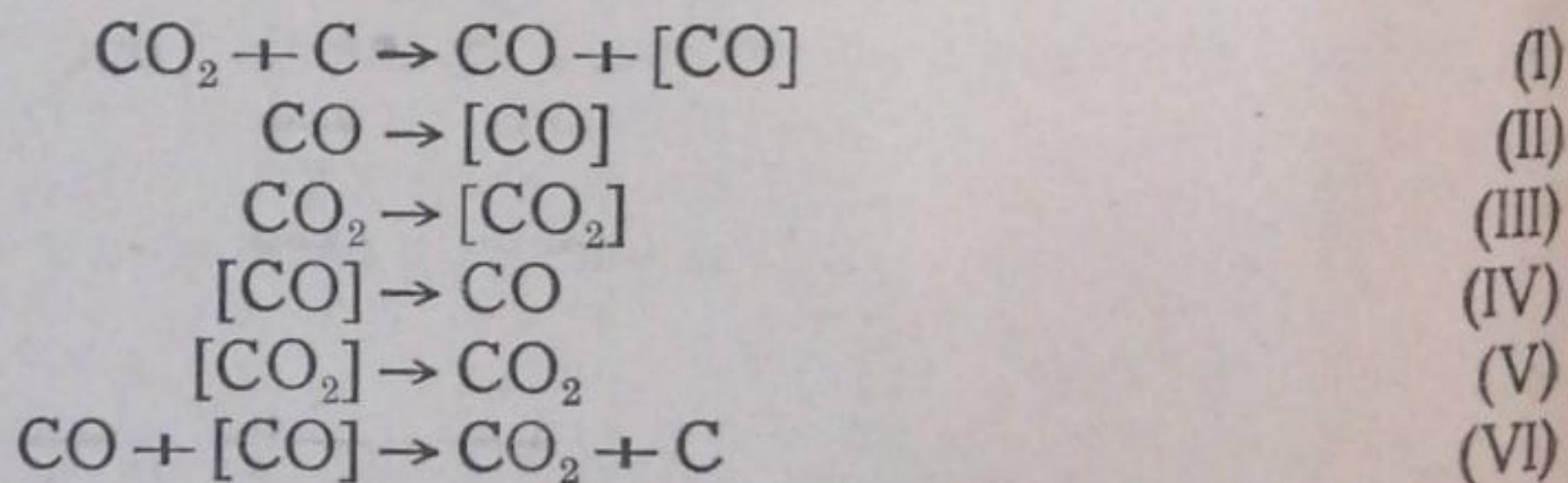
что оба изучавшиеся сорта угля имеют одинаковую удельную поверхность.

Если скорость диффузии к каким-либо частям этой поверхности меньше скорости реакции или сравнима с нею, то диффузионные процессы будут влиять на результаты эксперимента.

В опытах с плотными кусками большого размера, при высоких температурах, такие диффузионные эффекты достаточно ясно выражены [4].

При работе с небольшими пробами тонко измельченного материала и при низких температурах, при которых реакция идет очень медленно (длительность опыта была не менее часа), мы считали возможным пренебречь полностью диффузионными эффектами. Это подтверждается согласованностью полученных результатов между собой. Пробы в 0,5 и 5,0 г угля дали практически тождественные кинетические результаты.

Количественные результаты. Количественная обработка экспериментальных данных основывалась на первой из двух возможных схем механизма реакции, предложенных в предыдущей работе [3]. Эта схема состоит из следующих элементарных стадий:



В квадратные скобки заключены химически адсорбированные вещества. Реакции (I), (II), (III) требуют активации в газовой фазе и протекают только на тех частях поверхности угля, которые свободны от $[\text{CO}]$ и $[\text{CO}_2]$. Реакция (III) существенна только при температурах ниже 600°C .

Кинетические уравнения, соответствующие этой схеме, имеют следующий вид:

$$\frac{dp_2}{dt} = -k_1 p_2 (1 - \theta) - k_3 p_2 (1 - \theta) + k_5 \theta_2 + k_6 \theta_1 p_1, \quad (1)$$

$$\frac{dp_1}{dt} = k_1 p_2 (1 - \theta) - k_2 p_1 (1 - \theta) + k_4 \theta_1 - k_6 \theta_1 p_1, \quad (2)$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{1}{\Gamma} \{k_1 p_2 (1 - \theta) + k_2 p_1 (1 - \theta) - k_4 \theta_1 - k_6 \theta_1 p_1\}, \quad (3)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = \frac{1}{\Gamma} \{k_3 p_2 (1 - \theta) - k_5 - \theta_2\}. \quad (4)$$

Здесь p_1 и p_2 — парциальные давления CO и CO_2 в газовой фазе; θ_1 и θ_2 — степени заполнения поверхности $[\text{CO}]$ и $[\text{CO}_2]$ соответственно; $\theta = \theta_1 + \theta_2$. Величины k_1, \dots, k_6 суть константы скоростей реакций (I) — (VI) и Γ — адсорбционная емкость поверхности. В этих обозначениях они зависят от количества угля и объема реакционного сосуда. Абсолютные значения констант скоростей будут рассмотрены ниже.

Для температур выше 600°C можно пренебречь величиной θ_2 . Тогда система уравнений (1) — (4) переходит в

$$\frac{dp_2}{dt} = -k_1(1-\theta)p_2 + k_6\theta p_1, \quad (5)$$

$$\frac{dp_1}{dt} = k_1(1-\theta)p_2 - k_2(1-\theta)p_1 + k_4\theta - k_6\theta p_1, \quad (6)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma} \{k_1(1-\theta)p_2 + k_2(1-\theta)p_1 - k_4\theta - k_6\theta p_1\}. \quad (7)$$

Разные части поверхности угля обладают весьма различными свойствами в смысле взаимодействия с кислородом и окислами углерода. Но мы имеем дело только с той частью поверхности, которая освобождается при принятых нами условиях обработки (900°C ; 10^{-3} мм Hg). Как будет показано ниже, в случае сахарного угля, эта часть поверхности может рассматриваться в первом приближении как однородная. Под θ мы понимаем степень заполнения этой части поверхности.

Пользуясь этим определением θ , мы можем рассматривать начальную скорость реакции на свежееоткачанной поверхности как отвечающую $\theta = 0$.

Полное решение уравнений (5) — (7) требует довольно громоздких вычислений. Поэтому мы ограничимся рассмотрением двух предельных случаев.

Первый из них есть предельный случай свободной поверхности, т. е. начальной скорости реакции на свежееоткачанной поверхности:

$$\frac{dp_2}{dt} = -k_1 p_2, \quad (8)$$

$$\frac{dp_1}{dt} = k_1 p_2 - k_2 p_1, \quad (9)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma} \{k_1 p_2 + k_2 p_1\}. \quad (10)$$

Второй предельный случай отвечает стационарному состоянию поверхности, т. е. $\frac{d\theta}{dt} = 0$. Такое стационарное состояние поверхности достигается в конечном счете в опытах с малыми количествами угля и большими количествами газа, или в стационарных опытах в газовом потоке (динамический метод).

Для этого случая мы получим, полагая в (7) $\frac{d\theta}{dt} = 0$,

$$\theta = \frac{k_1 p_2 + k_2 p_1}{k_1 p_2 + k_2 p_1 + k_4 + k_6 p_1}, \quad (11)$$

$$1 - \theta = \frac{k_4 + k_6 p_1}{k_1 p_2 + k_2 p_1 + k_4 + k_6 p_1}, \quad (12)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = \frac{-k_1 k_4 p_2 + k_2 k_6 p_1}{k_1 p_2 + k_2 p_1 + k_4 + k_6 p_1}, \quad (13)$$

$$\frac{dp_1}{dt} = 2 \frac{k_1 k_4 p_2 - k_2 k_6 p_1}{k_1 p_2 + k_2 p_1 + k_4 + k_6 p_1}. \quad (14)$$

Условие термодинамического равновесия требует, чтобы равновесные концентрации $p_{2 \text{ равн}}$ и $p_{1 \text{ равн}}$ в газовой фазе удовлетворяли соотношению:

$$k_2 k_6 p_{1 \text{ равн}}^2 = k_1 k_4 p_{2 \text{ равн}}$$

или

$$\frac{p_{1 \text{ равн}}^2}{p_{2 \text{ равн}}} = K = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_6}, \quad (15)$$

где K — константа равновесия.

Это важное соотношение является следствием принципа детального равновесия. Оно позволяет вычислять скорость обратного процесса, если известны скорость прямой реакции и константа равновесия.

С помощью формулы (15) мы можем преобразовать (13) к виду:

$$\frac{dp_2}{dt} = - \frac{k_1 k_4 p_2}{k_1 p_2 + k_3 p_1 + k_4 + k_6 p_1} \left(1 - \frac{p_1^2}{K p_2}\right). \quad (16)$$

Вычисление констант k_3 и k_6 , исходя из имеющихся экспериментальных данных, было бы сопряжено со значительными затруднениями. Однако все расчеты можно сильно упростить, если воспользоваться тем, что, как показывает анализ экспериментальных данных, величина

$$k_1 p_2 + (k_3 + k_6) p_1$$

остается приблизительно постоянной в течение опыта. На этом основании мы можем заменить для приближенных расчетов формулу (16) следующим упрощенным выражением:

$$\frac{dp_2}{dt} = - \frac{k_1 k_4 p_2}{k_1 p_{2 \text{ нач}} + k_4} \left(1 - \frac{p_1^2}{K p_2}\right), \quad (17)$$

где $p_{2 \text{ нач}}$ — начальное давление CO_2 .

Кинетической обработке подвергались только те части кинетических кривых, которые достаточно далеки от равновесия, так что вторым членом в скобках можно было всегда пренебречь.

В этом случае интегрирование (17) дает:

$$\ln p_2 = \ln p_{2 \text{ нач}} - k' t, \quad (18)$$

$$k' = \frac{k_1 k_4}{k_1 p_{2 \text{ нач}} + k_4}. \quad (19)$$

Из (19) следует:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k_1} + \frac{p_{2 \text{ нач}}}{k_4} = \tau_0 + \beta p_{2 \text{ нач}}, \quad (20)$$

т.е. обратная величина k' является линейной функцией начального давления CO_2 . Величину k' можно назвать эффективной константой скорости.

Обработка экспериментальных данных производилась двумя различными способами. Первый из них, дающий менее точные результаты, но зато более прямой, заключался в вычислении начальной скорости реакции посредством графического дифференцирования кинетических кривых, в координатах $p_1 - t$, у начала координат. Из начальной скорости реакции вычислялась кинетическая константа k_1 по формуле (9), которая для начального момента ($p_1 = 0$) принимает вид:

$$\frac{dp_1}{dt} = k_1 p_2. \quad (21)$$

Значения k_1 , найденные по этому способу для беззольного сахарного угля из опытов с навеской 5,0 г, представлены в координатах $\lg k_1 - \frac{1}{T}$ на рис. 5.

Значения k_1 , полученные из опытов при более высоких давлениях, лежат системати-

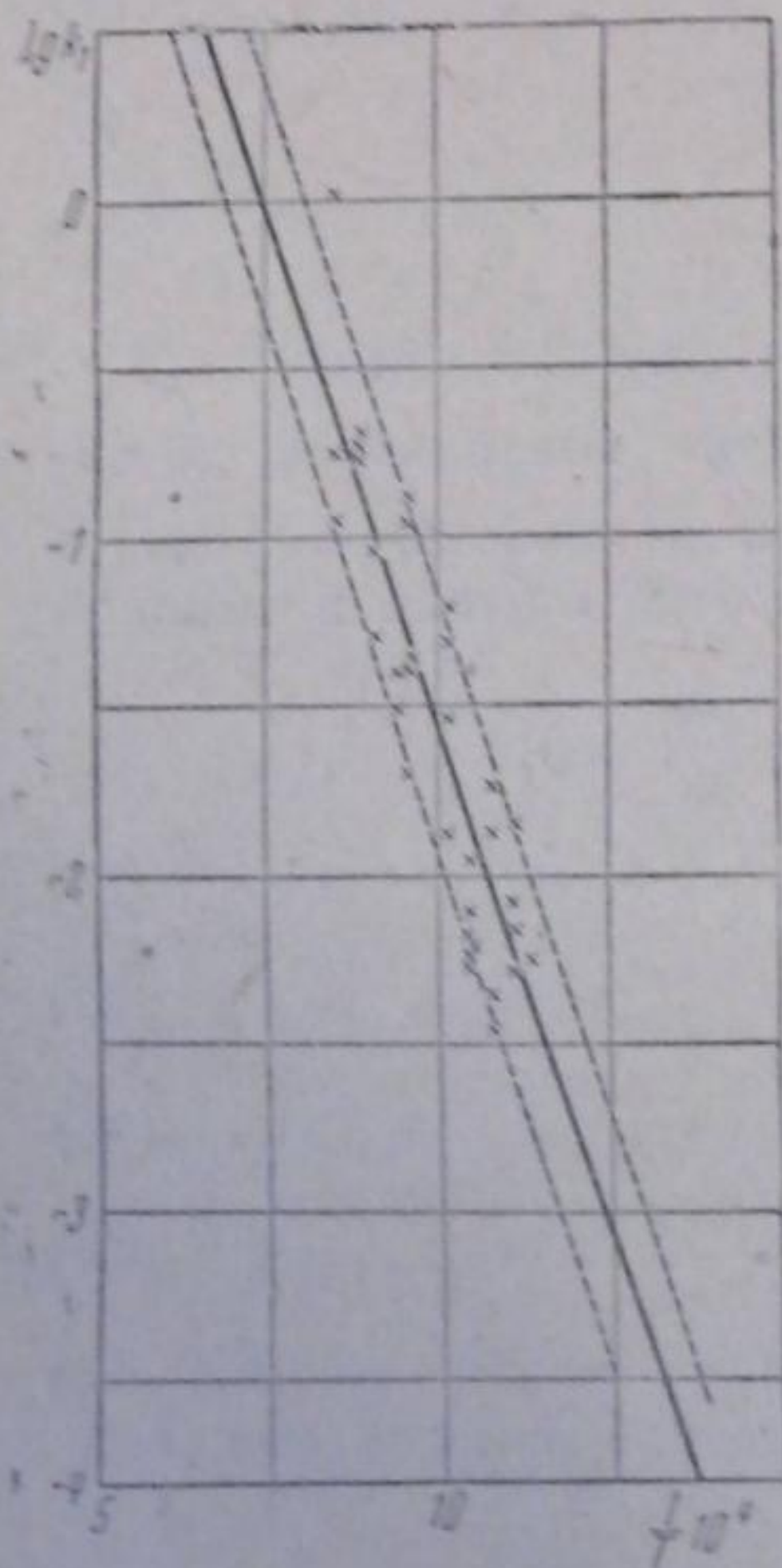


Рис. 5. Константы начальных скоростей для сахарного угля,

$$k_1 \text{ в мин}^{-1},$$

$$\lg k_1 = 4,32 - \frac{27\,300}{4,57 T} (\pm 0,20)$$

чески ниже, так как порядок реакции лежит в действительности между первым и нулевым, как было показано в нашей предыдущей работе [3]. Однако температурная зависимость имеет определенно аррениусовский характер и дает возможность вычислить энергию активации. Прямая рис. 5 дает для энергии активации E_1 , реакции (I) значение 27,3 Кал/моль.

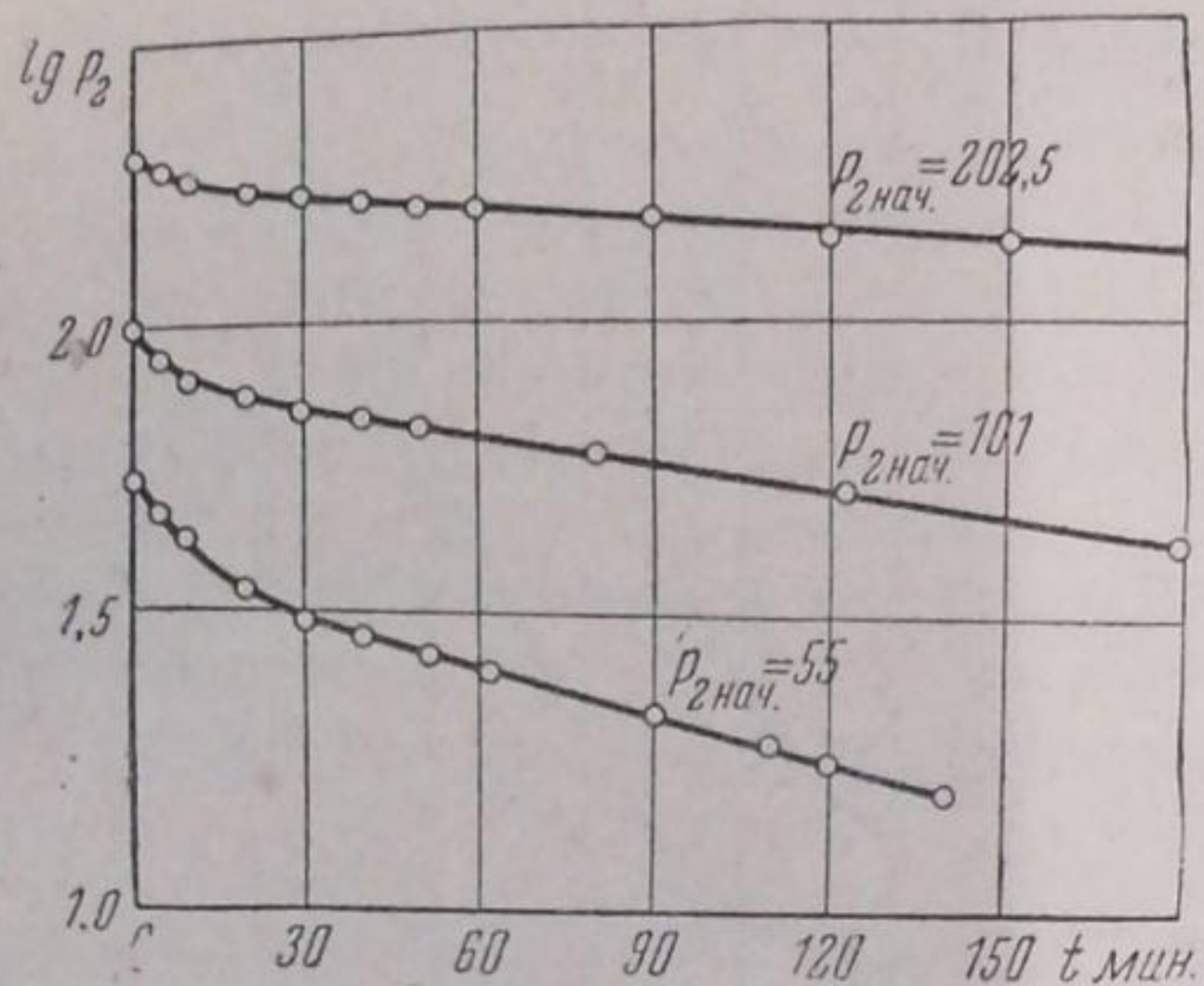


Рис. 6. Кинетические кривые в логарифмических координатах при температуре 827° С, p_2 в мм Нг

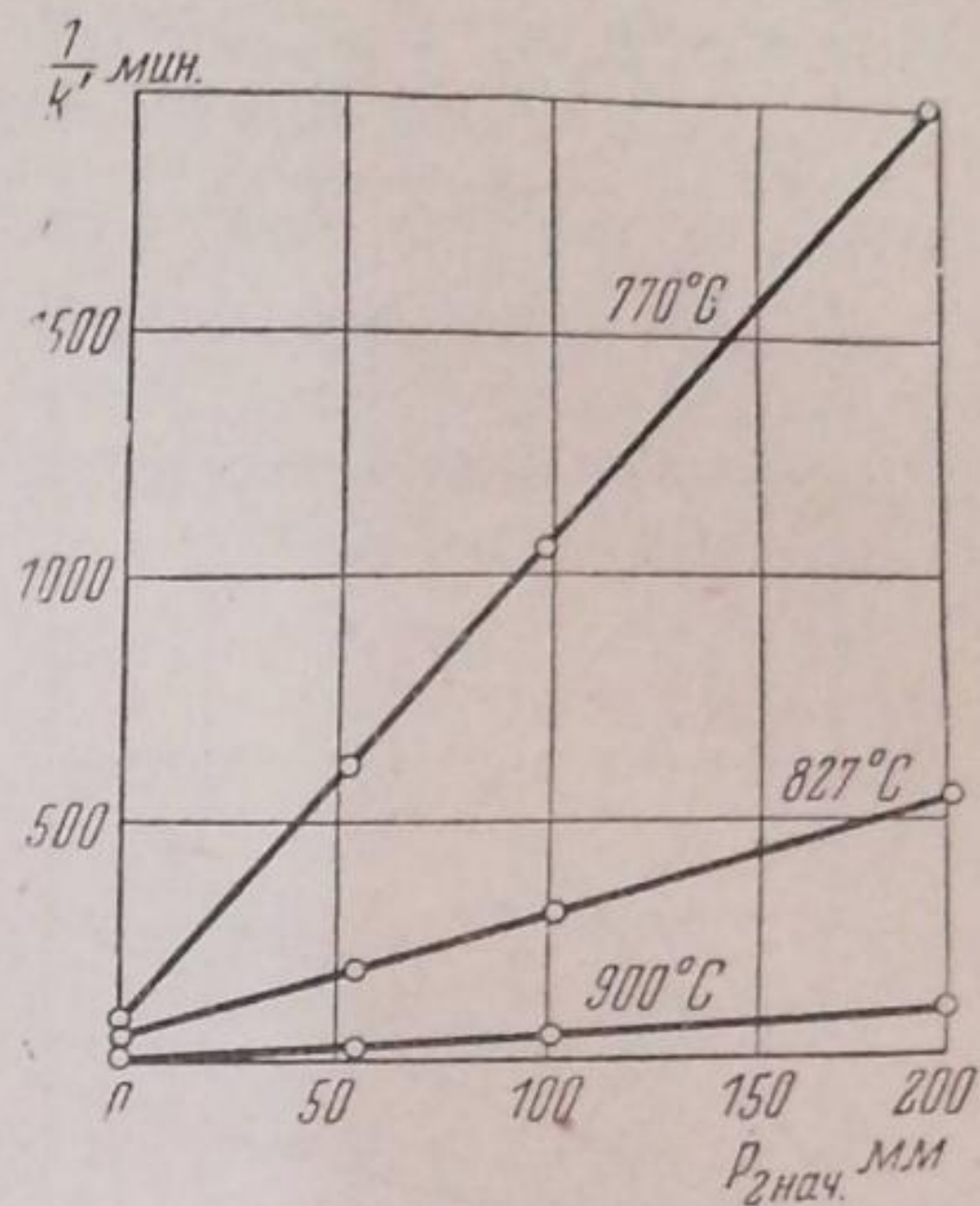


Рис. 7. Зависимость $\frac{1}{k'}$ от $p_{2\text{нач}}$ для беззольного сахарного угля (0,5 г)

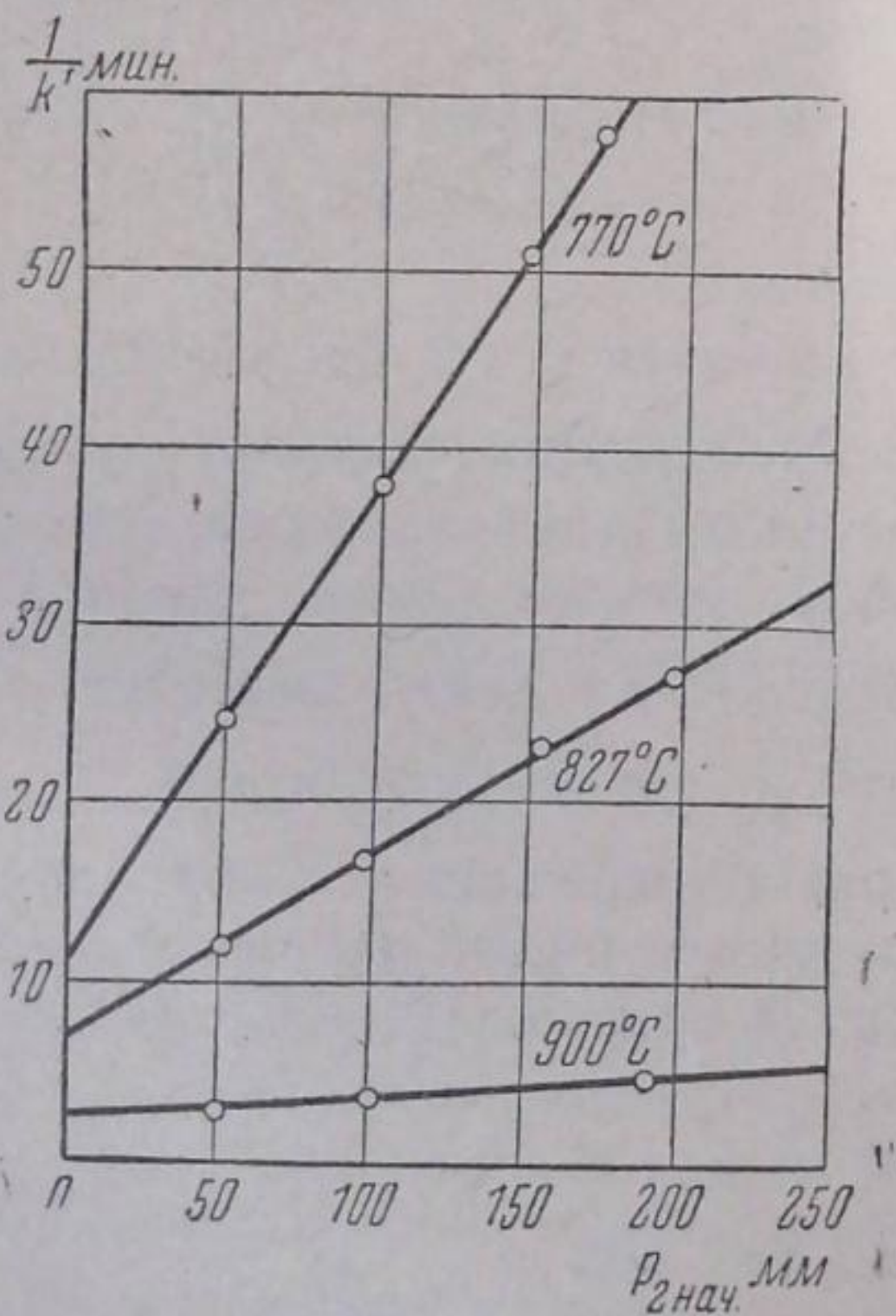


Рис. 8. Зависимость $\frac{1}{k'}$ от $p_{2\text{нач}}$ для беззольного сахарного угля (5,0 г)

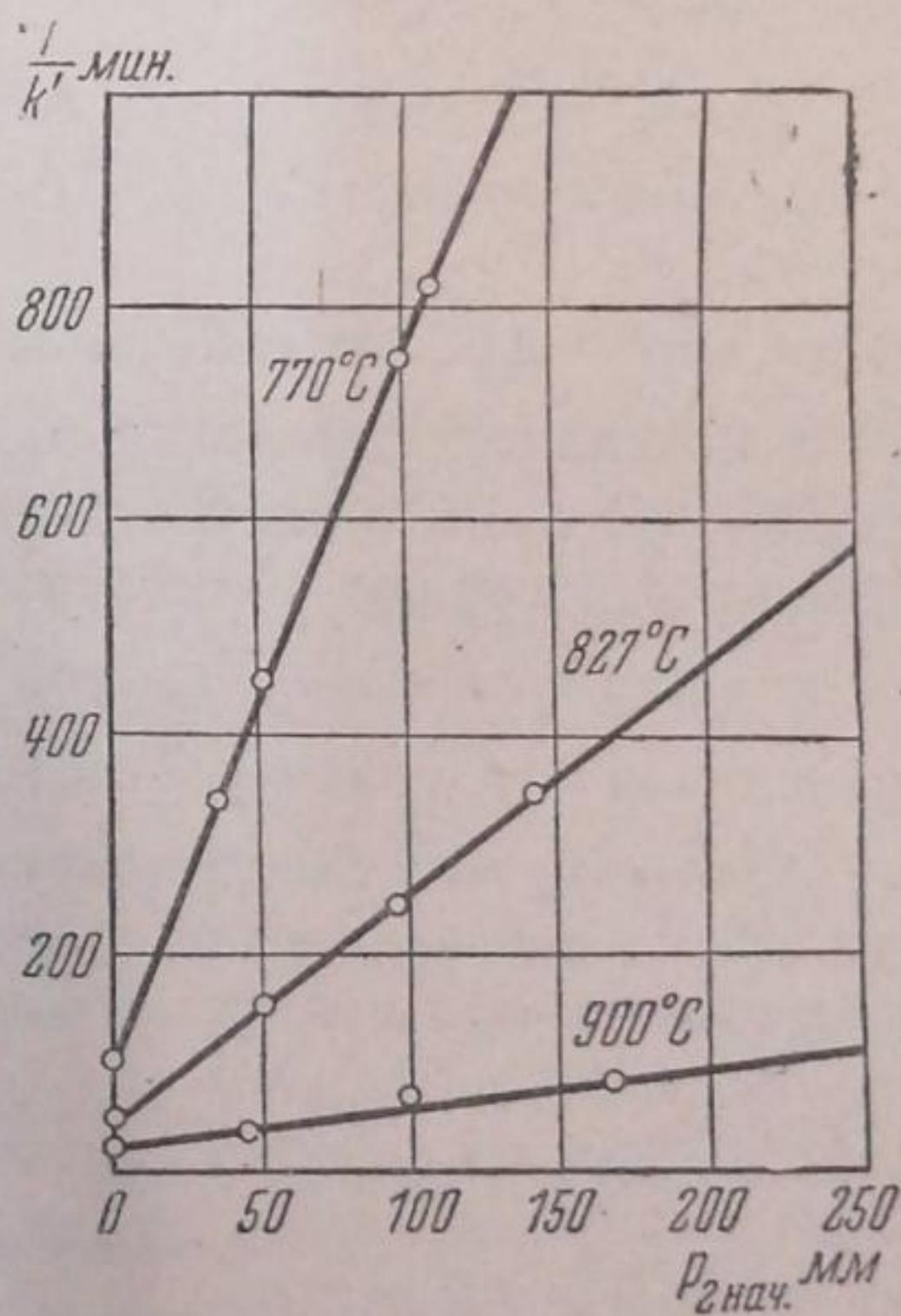


Рис. 9. Зависимость $\frac{1}{k'}$ от $p_{2\text{нач}}$ для сахарного угля + Al_2O_3 (0,5 г)

Уменьшение кинетических констант, вычисленных по первому порядку, при высоких давлениях и низких температурах, может быть объяснено быстрым процессом (III), уменьшающим свободную поверхность.

Второй метод обработки экспериментальных данных заключается в следующем. Кинетические кривые строились в координатах $lg p_2 - t$. При достаточно высоких температурах эти кривые с течением времени стремились к прямым линиям (рис. 6). Мы принимали линейную часть за отвечающую стационарному состоянию поверхности; тогда наклон ее дает, согласно (18), значение k' .

Стационарное состояние поверхности достигается достаточно быстро только при сравнительно высоких температурах. Поэтому для вычисления стационарных скоростей реакции употреблялись только результаты опытов, проводившихся при температурах не ниже 770°С. Из значений k' , определенных по наклону логарифмических кривых, можно вычислить по формуле (20) значения τ_0 или k_1 и β или k_4 .

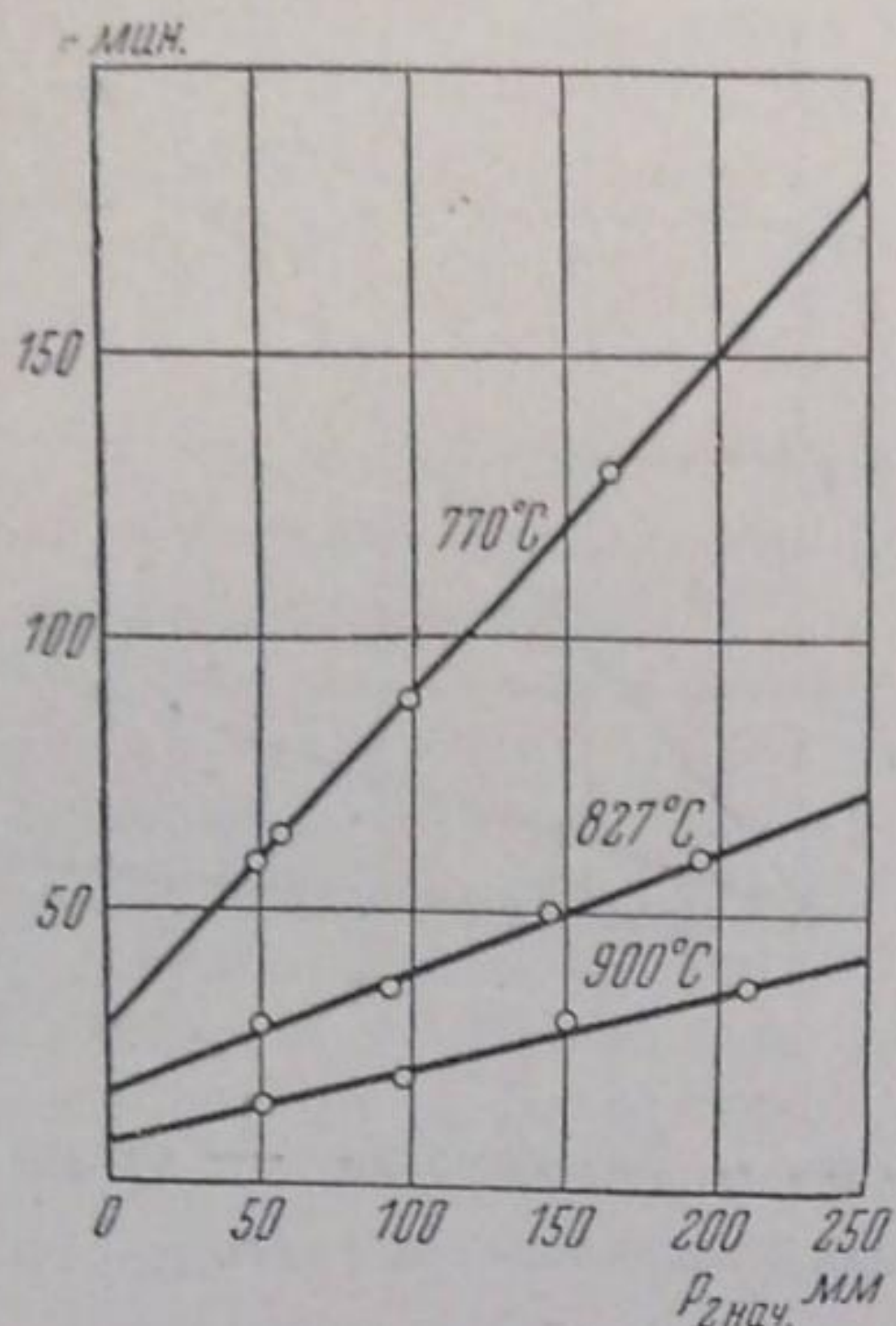


Рис. 10. Зависимость $\frac{1}{k'}$ от p_0 для сахарного угля + Fe_2O_3 (0,5 г)

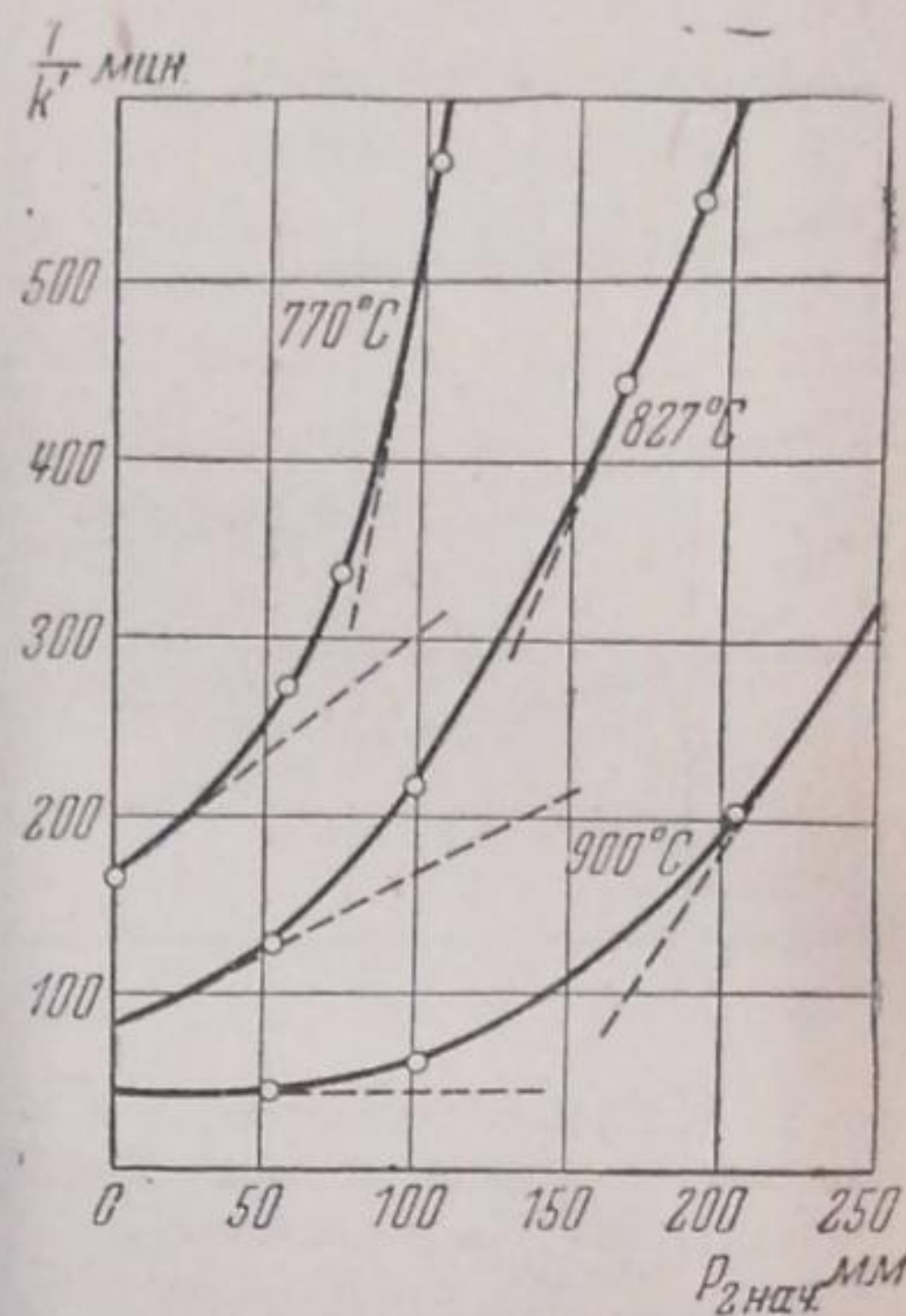


Рис. 11. Зависимость $\frac{1}{k'}$ от p_0 для кокса (0,5 г)

Для этого для каждой температуры значения $\frac{1}{k'}$ изображались в функции от начального давления $p_{2нач}$ (рис. 7—11). Для сахарного угля (как беззольного, так и с искусственно введенными минеральными примесями) полученные графики представляли собой прямые линии, как и должно быть по формуле (20). Угловый коэффициент их давал значение $\beta = \frac{1}{k_4}$, а начальная ордината — значение $\tau_0 = \frac{1}{k_1}$. В случае кокса линии не были прямыми, что свидетельствует о резко выраженной неоднородности поверхности этого сорта угля, в том числе и той ее части, которая освобождается при принятых нами условиях откачки (900°С, 10^{-3} мм Hg).

Таблица 2

Энергии активации Кал/моль

Род угля	Энергия активации	
	реакции (I)	реакции (IV) (энергия связи [CO])
Беззольный уголь (0,5 г)	26,2	62,9
Беззольный уголь (5,0 г)	27,3	59,6
Сахарный уголь + Al_2O_3	27,0	55,0
Сахарный уголь + Fe_2O_3	25,7	22,8
Кокс (низкое давление)	} 26,8	46,6
Кокс (высокое давление)		51,6

Значение τ_0 для кокса определялось посредством графической экстраполяции кривых $\frac{1}{k'} - p_{2\text{нач}}$ к значению $p_{2\text{нач}} = 0$. Для β в этом случае можно было получить только два предельных значения (из двух касательных к кривой в начале и в конце). Одна из них отвечает скорости десорбции первых порций [CO] с чистой поверхности, вторая — скорости десорбции последних порций с совершенно заполненной поверхности.

Значения $\tau_0 = \frac{1}{k_1}$ и $\beta = \frac{1}{k_4}$, полученные этим способом, представлены на рис. 12 и 13, а полученные отсюда энергии активации — в табл. 2.

Как видно, для энергии активации процесса (I) два независимых метода расчета: метод начальных скоростей реакции и метод экстраполяции стационарных скоростей реакции к нулевому давлению, дают практически совпадающее значение, которое, кроме того, одинаково для обоих, совершенно различных, исследованных образцов угля и не меняется от введения минеральных примесей.

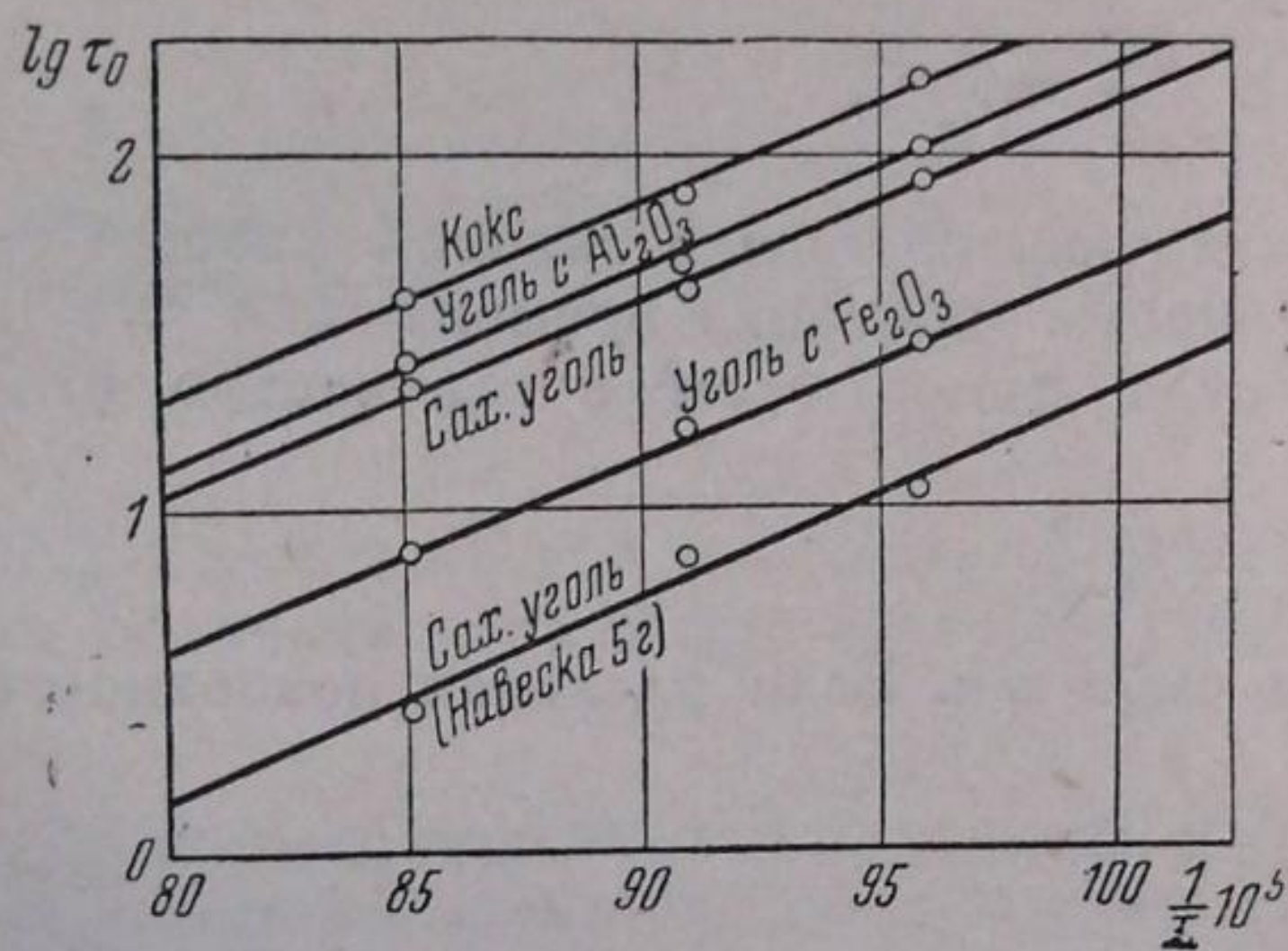


Рис. 12. Температурная зависимость $\tau_0 = \frac{1}{k_1}$; τ_0 в мин.

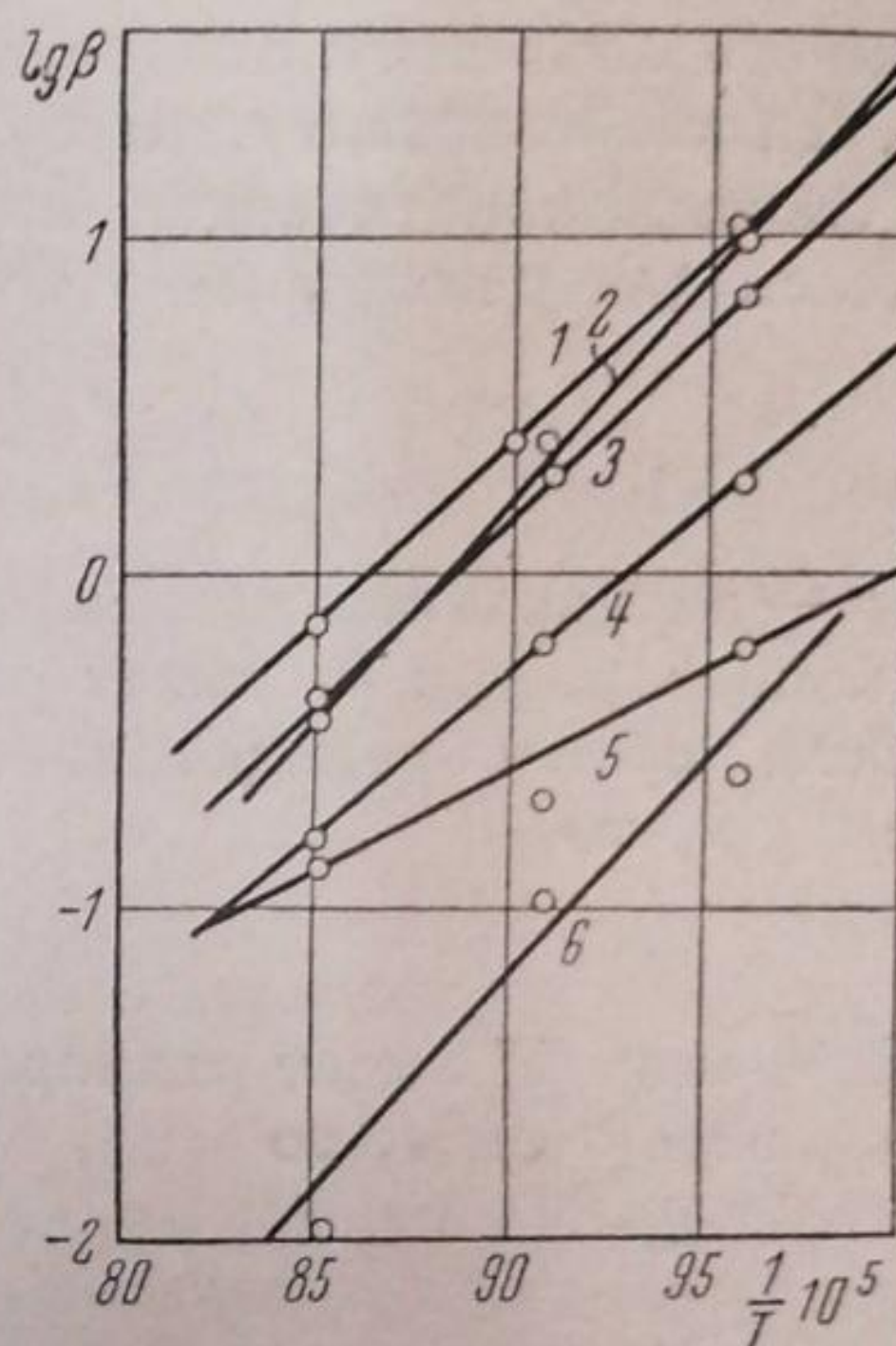


Рис. 13. Температурная зависимость $\beta = \frac{1}{k_4}$; β в мин/мм Hg

Эта истинная энергия активации реакции (I) равна 26—27 Кал/моль. Ее независимость от свойств поверхности говорит в пользу допущения, что мы имеем здесь дело действительно с активацией в газовой фазе.

Энергия активации реакции (IV), которую можно назвать энергией связи химически адсорбированной [CO] с поверхностью, сильно зависит от свойств поверхности, в особенности от минеральных примесей. Значения этой величины, приведенные в табл. 2, весьма неточны вследствие значительного отступления от закона Аррениуса, которое можно видеть из рис. 13. Расхождение в 3,6 Кал между значениями, полученными из опытов с 0,5 и 5,0 г угля, может служить мерой этой неточности. Но порядок величины, повидимому, правилен.

В случае кокса энергия десорбции оказывается выше для занятой поверхности, чем для чистой. Дальнейшая экспериментальная работа позволит, быть может, выяснить смысл этого странного обстоятельства.

Кажущаяся энергия активации. Как видно из формулы (19), кажущаяся энергия активации, полученная из зависимости стационарной скорости реакции от температуры при постоянном давлении, должна лежать между истинной энергией активации реакции (I) и энергией десорбции (IV), причем последняя зависит от наличия в угле минеральных примесей.

Приводимые в литературе значения кажущейся энергии активации, полученные различными исследователями при работе под обычными давлениями, все лежат в этих пределах.

Абсолютные скорости реакции. Константа скорости гетерогенной реакции может быть определена различным образом. Применявшееся выше определение имеет чисто условный характер, так как определенная таким образом константа скорости зависит от отношения количества угля к объему реакционного сосуда.

Для реакций газов с твердыми телами типа реакции (I) лучшим определением константы скорости будет количество газа, реагирующее в единицу времени на единице поверхности, и при концентрации в газовой фазе, равной единице. Константу скорости, определенную таким образом, мы будем обозначать через k^s . Так как для пористых веществ, подобных углю, точную величину реакционной поверхности нередко нелегко бывает определить, то для практических целей часто более удобным будет рассчитывать константу скорости не на единицу поверхности, а на единицу веса. Такую константу мы будем обозначать через k^g .

Условная кинетическая константа k_1 , употреблявшаяся выше, определялась для реакции 1-го порядка уравнением:

$$\frac{dp}{dt} = k_1 p; \quad \frac{dC}{dt} = k_1 C,$$

где p — парциальное давление реагирующего газа в газовой фазе; C — его концентрация; k_1 имеет размерность обратного времени (сек^{-1}).

Если объем реакционного сосуда равен ω см^3 и количество угля в нем g г, то

$$k_1^g = k_1 \frac{\omega}{g}. \quad (22)$$

Величина k^g имеет размерность $\text{см}^3/\text{г} \cdot \text{сек}$. Если удельная поверхность угля равна σ $\text{см}^2/\text{г}$, то

$$k^s = k \frac{\omega}{g\sigma}. \quad (23)$$

Величина k^s имеет размерность $\text{см}/\text{сек}$.

Согласно элементарной теории столкновений

$$k^s = f \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} e^{-E/RT}, \quad (24)$$

где $R = 8,313 \cdot 10^7$ эрг/моль есть газовая константа; M — молекулярный вес реагирующего газа; T — абсолютная температура; E — энергия активации; f — стерический фактор, значение которого может быть интерпретировано с помощью теории переходного состояния.

Пересчитывая значения константы скорости k_1 , согласно формуле (22), на 1 г угля, мы получаем нижеследующие абсолютные значения k_1^g в $\text{см}^3/\text{сек}$ на 1 г угля.

Для беззольного сахарного угля:

1) из опытов с 0,5 г угля по методу экстраполяции стационарных скоростей реакции к нулевому давлению:

$$k_1^g = 1,57 \cdot 10^4 e^{-\frac{26\,200}{RT}};$$

2) из опытов с 5,0 г угля, по методу экстраполяции стационарных скоростей реакции к нулевому давлению:

$$k_1^g = 2,12 \cdot 10^4 e^{-\frac{27\,300}{RT}};$$

3) из опытов с 5,0 г угля по методу начальных скоростей реакции

$$k_1^g = 0,9 \cdot 10^4 e^{-\frac{27\,300}{RT}}.$$

Для остальных сортов угля, по методу экстраполяции стационарных скоростей реакции к нулевому давлению:

сахарный уголь + Fe_2O_3

$$k_1^g = 3,68 \cdot 10^4 e^{-\frac{25\,700}{RT}};$$

сахарный уголь + Al_2O_3

$$k_1^g = 1,85 \cdot 10^4 e^{-\frac{27\,000}{RT}};$$

кокс

$$k_1^g = 1,14 \cdot 10^4 e^{-\frac{26\,800}{RT}}.$$

Различие между значениями предэкспоненциального множителя, так же как энергия активации, для разных углей лежит в пределах ошибок опыта.

Поверхность, измеренная метиленовой синью, у кокса и у сахарного угля практически одинакова. Поэтому представляется вполне обоснованным вывести средние арифметические из всех приведенных значений энергии активации и предэкспоненциального множителя. Таким образом для кинетической константы k_1^g получается следующее выражение:

$$k_1^g = 1,9 \cdot 10^4 e^{-\frac{26\,800}{RT}}.$$

Если принять, что реакционная поверхность совпадает с поверхностью, измеренной метиленовой синью, то можно вычислить по формуле (23) абсолютное значение константы скорости k_1^s в см/сек:

$$k_1^s = 0,3 \cdot e^{-\frac{26\,800}{RT}}.$$

Сопоставляя это выражение с (24), при средней температуре 1100°K , мы получаем следующее значение стерического фактора:

$$f = 1,65 \cdot 10^{-5}.$$

Как было показано Темкиным [6] и Кимбаллом [7], подобные значения стерического фактора для гетерогенных реакций могут быть легко интерпретированы с помощью теории переходного состояния. В частности, формула Темкина

$$f \geq \frac{Lh^4}{16\pi^3 (kT)^2 J e^2 m},$$

принимая отсутствие вращения и достаточно большую частоту колебаний в переходном состоянии, дает для CO_2 при 1100°K минимальное значение стерического фактора порядка 10^{-7} — 10^{-8} . Значение L (числа адсорбционных мест на единицу поверхности) в этой формуле бралось из адсорбционной емкости угля по отношению к $[\text{CO}]$.

Адсорбционная емкость поверхности Γ может быть вычислена из количества кислорода, которое остается на поверхности в начальной нестационарной стадии реакции. Сравнивая это количество кислорода со значением θ , вычисленным по формуле (11), упрощенной подобно (17), мы получаем для адсорбционной емкости по отношению к $[\text{CO}]$ 5 г беззольного сахарного угля значение, равное 90 мм Hg при 900°C . Это отвечает $3,2 \cdot 10^{-5}$ молей $[\text{CO}]$ на 1 г угля.

Если адсорбционная поверхность совпадает с поверхностью, измеренной метиленовой синью, то каждая молекула $[\text{CO}]$ занимает на этой поверхности площадь $3,15 \cdot 10^{-15}$ см². Это вполне разумный порядок величины.

Для десорбционных процессов, подобных (IV), мы имели:

$$\frac{dp}{dt} = k_4 \theta. \quad (27)$$

Если p есть парциальное давление десорбирующегося газа в мм Hg, то условная кинетическая константа k_4 имеет размерность (мм Hg)/сек.

Ее значение зависит от объема реакционного сосуда и от количества угля в нем.

Абсолютную константу скорости a для десорбционного процесса лучше всего определить уравнением

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta, \quad (28)$$

Величина a имеет размерность обратного времени (сек^{-1}). Ее обратное значение может рассматриваться как среднее время жизни адсорбированной молекулы на поверхности.

Если Γ есть адсорбционная емкость угля в мм Hg, то

$$a = \frac{k_4}{\Gamma}, \quad (29)$$

так как Γ равна изменению давления, которое эквивалентно изменению θ от нуля до единицы.

Пересчитывая данные для константы скорости десорбции k_4 , полученные из стационарных скоростей реакции по формуле (29), мы получаем следующие значения a в сек^{-1} .

Для беззольного сахарного угля:

1) из опытов с 0,5 г угля

$$a = 2,8 \cdot 10^9 e^{-\frac{62\ 900}{RT}};$$

2) из опытов с 5,0 г угля

$$a = 2,1 \cdot 10^9 e^{-\frac{59\ 600}{RT}}.$$

Среднее значение для беззольного сахарного угля:

$$a = 2,5 \cdot 10^9 e^{-\frac{61\ 200}{RT}}.$$

Для сахарного угля + Fe:

$$a = 2,2 \cdot 10^2 e^{-\frac{22\ 800}{RT}}.$$

Для сахарного угля + Al:

$$a = 8,9 \cdot 10^7 e^{-\frac{55\ 000}{RT}}.$$

Для кокса:

1) асимптотическое значение для низких давлений

$$a = 5,9 \cdot 10^6 e^{-\frac{46\ 600}{RT}};$$

2) асимптотическое значение для высоких давлений

$$a = 1,25 \cdot 10^7 e^{-\frac{51\ 600}{RT}}.$$

Как видно, скорость десорбции [CO] существеннейшим образом зависит от свойств поверхности угля. Введение минеральных примесей меняет как энергию активации, так и предэкспоненциальный множитель.

На рис. 14 по оси ординат отложена энергия активации процесса десорбции [CO] для разных сортов угля, по оси абсцисс — логарифмы соответствующих значений предэкспоненциального множителя. Как видно из рисунка, зависимость между этими величинами оказывается линейной. Если такая логарифмическая связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем окажется справедливой для всех сортов

угля (что, конечно, требует дальнейшей экспериментальной проверки), то константа скорости процесса десорбции [CO] может быть представлена следующим общим выражением:

$$a = 2,0 \cdot 10^{-2} e^{\frac{E_2}{2430}} e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (30)$$

(a в сек^{-1} , E_2 в кал/моль), с одним параметром E_2 , зависящим от сорта угля и от наличия минеральных примесей.

Сопоставляя все полученные результаты, мы приходим к следующей формуле для стационарной скорости реакции восстановления CO_2 для температур, не превышающих 900°C :

$$W = \frac{0,6 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{E_2}{2430} - \frac{26800 + E_2}{RT}\right)}{0,3 \frac{C}{\gamma} \exp\left(\frac{26800}{RT}\right) + 2,0 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{E_2}{2430} - \frac{E_2}{RT}\right)} C, \quad (31)$$

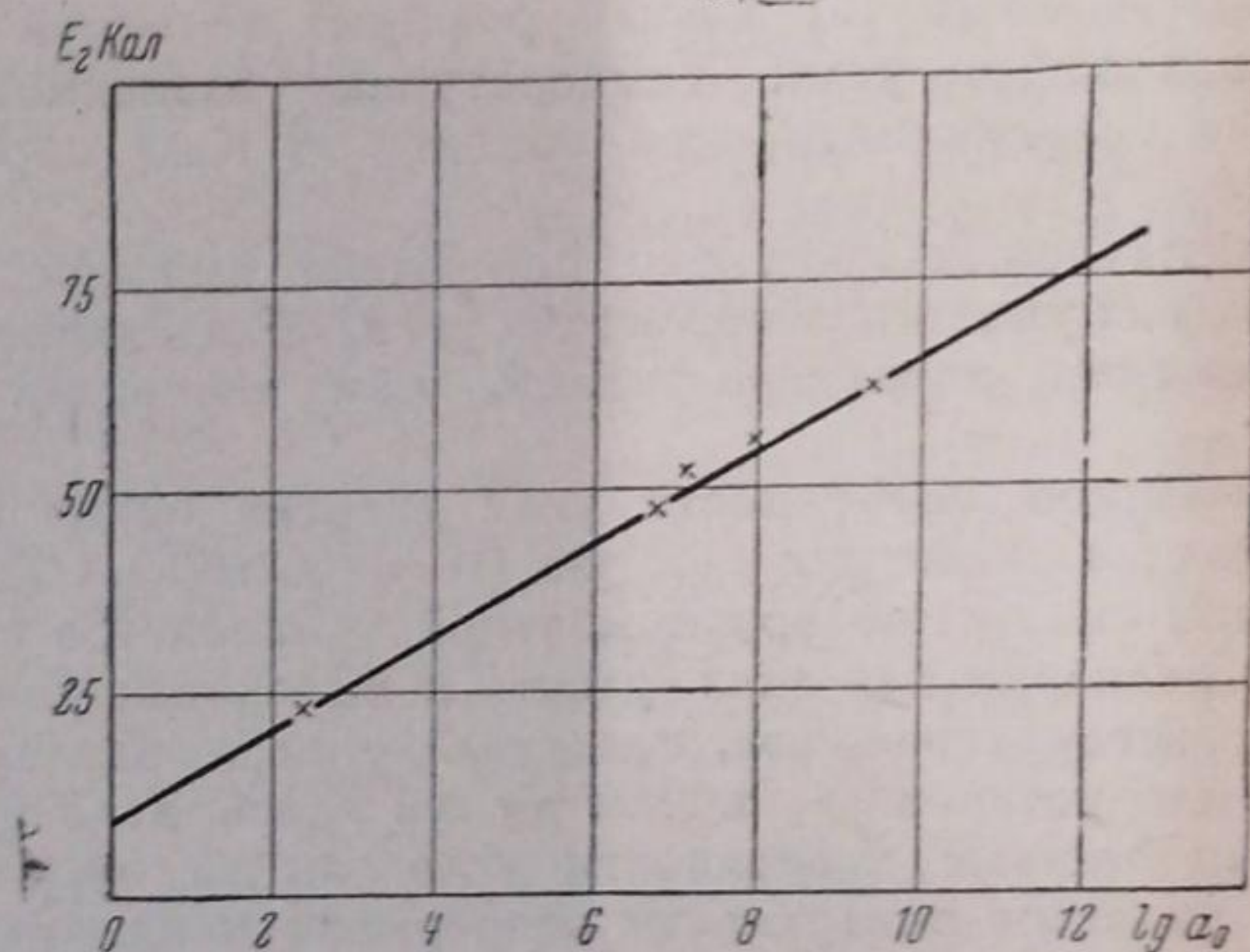


Рис. 14. Зависимость между энергией активации E_2 и предэкспоненциальным множителем a_0 для процесса десорбции [CO]; a_0 в сек^{-1} ; E_2 в Кал/моль.

$$E = 9,5 + 5,6 \lg a_0; \quad a_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} e^{\frac{E_2}{2,43}}$$

где W — скорость реакции в молях на см^2 в секунду; C — концентрация CO_2 в газовой фазе в молях на см^3 ; γ — адсорбционная емкость угля в молях [CO] на см^2 и E_2 — энергия связи [CO] с поверхностью в кал/моль.

Для углей, применявшихся в наших опытах, мы имели:

$$\gamma = 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ молей на } 1 \text{ см}^2.$$

Представляется вероятным, что эта величина не меняется от одного вида угля к другому.

При таком допущении формула (31) принимает вид:

$$W = \frac{0,6 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{E_2}{2430} - \frac{26800 + E_2}{RT}\right)}{6,4 \cdot 10^8 C \exp\left(\frac{26800}{RT}\right) + 2,0 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{E_2}{2430} - \frac{E_2}{RT}\right)} C \quad (32)$$

с одной единственной индивидуальной константой E_2 , которая является характерной для реакционной способности данного вида угля.

Формулы (31) и (32) справедливы только в пределах температур $600-900^\circ \text{C}$ и только для чистой CO_2 , так как влияние CO и посторонних газов на скорость реакции в них не учитывается.

Реакционная способность угля. Противоречивые результаты, получавшиеся различными авторами при изучении реакционной способности углей, могут быть объяснены на основании изложенных выше данных, так как скорость реакции для разных видов угля различным образом зависит от температуры и концентрации.

Реакционная способность данного вида угля должна быть охарактеризована по меньшей мере двумя цифрами: величиной реакционной поверхности σ на 1 г угля и энергией связи поверхностных окислов E_2 .

Предэкспоненциальный множитель скорости десорбции также варьирует у разных углей, но он, повидимому, связан с E_2 соотношением, представленным на рис. 14.

Для практических целей степень доступности по отношению к диффузии разных участков поверхности может оказаться не менее существенной, чем вышеуказанные, чисто кинетические характеристики угля.

Обсуждение высоковакуумных результатов. В высоковакуумной методике Мейер [5] изучал реакцию холодной углекислоты с горячей поверхностью угля. Температурная зависимость скорости реакции отвечала энергии активации порядка 90 Кал; порядок реакции был нулевым.

Эти результаты показывают, что при очень высоких температурах могут освобождаться участки поверхности угля, обладающие существенно иными кинетическими характеристиками, чем изученная нами часть поверхности.

Для этих участков поверхности угля энергия связи очень велика (90 Кал), энергия же активации реакции (I) очень мала, так что реакция идет с измеримой скоростью при комнатной температуре газа.

Дальнейшая экспериментальная работа в высоковакуумных условиях, при различных температурах газа, представляется необходимой для того, чтобы можно было установить, имеем ли мы здесь дело с двумя резко разграниченными частями поверхности угля или же энергии активации для различных участков поверхности непрерывно меняются в известных пределах.

Ленинград
Институт химической физики

Поступило в редакцию
19 февраля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1139, 1915.
2. Broom a. Travers, Proc. Roy. Soc., **135a**, 512, 1932.
3. Франк-Каменецкий, ДАН, **23**, 662, 1939.
4. Meyers, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2053, 1939.
5. Meyer, Trans. Farad. Soc., **34**, 1056, 1938.
6. Темкин, Журнал физич. химии, **11**, 169, 1938.
7. Kimball, J. Chem. Phys., **6**, 447, 1938.
8. Ададуров и Григорьев, Журнал прикл. химии, **9**, 1751, 1936.

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ, СВЯЗАННЫХ С КАВИТАЦИЕЙ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ УЛЬТРАЗВУКОВЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ В ЖИДКОСТИ

Я. И. Френкель

Распространение ультразвуковых волн в воде или водном растворе различных веществ обычно сопровождается процессами окисления, которые связаны с образованием атомного кислорода, перекиси водорода и других активных веществ. Многими авторами (и мной в частности) указывалось, что образование этих веществ связано с кавитацией. Природа этой связи была освещена С. Бреслером, который отметил, что распространение ультразвуковых волн в воде сопровождается мелкими электрическими разрядами (искрами). Отсюда следует, что образование активного кислорода может считаться результатом электрического разряда через маленькие пузырьки (которые возникают благодаря процессу кавитации), содержащие водяной пар и кислород из растворенного воздуха, в частности результатом фотохимического процесса, обусловленного ультрафиолетовым светом, испускаемым при электрическом разряде.

Целью этой заметки является объяснение происхождения этих электрических разрядов.

Следует упомянуть, что разбрызгивание воды (и многих других веществ) обычно сопровождается электризацией (баллоэлектричество). Следовательно, появление электрических зарядов противоположного знака на противоположных сторонах газового пузырька, возникающего в воде (как результат кавитационного процесса при ультразвуковых волнах), нужно считать явлением такой же природы, как возникновение электрических зарядов на маленьких капельках воды в результате разрыва воды при пульверизации.

Происхождение таких электрических зарядов может быть связано с присутствием в воде ионов различных растворенных веществ. Если жидкость резко разрывается, образуя чечевицеобразную полость, то ионы обоих знаков, которые были вначале распределены в тонком слое воды, должны разделиться на две группы, идущие к противоположным стенкам возникающей полости. Вначале, пока расстояние между стенками полости очень мало, порядка расстояния между соседними молекулами, ионы обоих знаков должны независимо друг от друга распределяться между двумя стенками полости. Поскольку это распределение должно в общем отличаться от равномерного в результате флуктуаций, то ясно, что противоположные стенки возникающей полости должны в общем иметь заряды противоположного знака.

Среднее значение этих зарядов легко вычислить следующим образом. Предположим, что полость возникает в виде тонкой линзы с радиусом r , которая затем превращается в сферический пузырек того же радиуса. Толщина линзы постепенно растет от некоторой начальной величины δ порядка расстояния между соседними молекулами $4 \cdot 10^{-8}$ см, скажем до l . Если среднее количество ионов данного знака в единице объема

равно n_0 , то среднее число ионов, распределенных между обеими сторонами возникающей полости, равняется $v_0 = \pi r^2 \delta n_0$. Количество v' таких ионов, которые остаются на одной из стенок этой полости, должно в общем отличаться от $\frac{1}{2} v_0$. Средняя величина $(v' - \frac{1}{2} v_0)^2$ равна $\frac{1}{2} v_0$. Таким образом флуктуация в распределении ионов данного знака между двумя сторонами полости обуславливает появление на ее противоположных сторонах электрических зарядов, равных в среднем $\frac{1}{2} v_0 \varepsilon$, где ε — заряд одного иона. Если ионы обоих знаков распределены вначале независимо друг от друга, то электрический заряд ($\pm e$), образующийся на каждой стороне полости, равен в среднем $\varepsilon \sqrt{v_0}$ или

$$e = \varepsilon \sqrt{n_0 \pi r^2 \delta}.$$

Результирующее электрическое поле в полости (трактуемой как плоский конденсатор) равно $E = 4\pi\eta$, где $\eta = \frac{e}{\pi r^2}$ — поверхностная плотность электрического заряда, т. е.

$$E = \frac{4\varepsilon}{r} \sqrt{n_0 \delta}.$$

Это поле остается практически неизменным при утолщении кавитационной линзы, т. е. при превращении ее в сферу того же радиуса. Действительно, если заряды $\pm e$ распределены на обеих сторонах сферы, давая в результате однородное поле, то напряженность последнего оказывается равной

$$E' = \frac{4}{3} \pi \eta_0,$$

где η_0 — максимальное значение поверхностной плотности электрического заряда. Полный заряд одной полусферы равен

$$\int_0^{\pi/2} \eta_0 \cos \theta 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = \pi r^2 \eta_0 = e.$$

Отсюда следует, что $E' = \frac{1}{3} E$.

При увеличении объема полости она наполняется водяным паром и газами, растворенными в воде (в особенности кислородом). Если результирующее давление или плотность газа в полости достаточно малы, но вместе с тем не слишком малы (см. ниже), то электрическое поле E (или E') обуславливает разряд, который вызывает, прямо или косвенно (путем испускания света), образование атомного кислорода или других химически активных веществ. Условия, которые должны быть выполнены для того, чтобы разряд имел место, следующие: 1) радиус пузырька r должен быть большим по сравнению с средней длиной свободного пробега l электронов в газе, наполняющем шарик (таким образом, чтобы могла иметь место ионизация столкновениями); 2) давление газа в пузырьке должно быть столь малым, чтобы поле E превышало критическое значение E_k для электрического пробоя газа.

Взяв для числа ионов в единице объема $n_0 = 10^{18}$ и положив $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$ см, мы получаем для полости с радиусом $r = 10^{-4}$ $E = 2$ CGS или 600 V/см. Это достаточно для пробоя газа с давлением порядка $\frac{1}{50}$ атм, что обеспечивает длину свободного пробега, равную приблизительно 10^{-4} см. Таким образом длина свободного пробега оказывается почти равной радиусу полости. Это равенство легко может быть заменено нужным нам неравенством при помощи незначительного изменения исходных цифр в пределах экспериментальных условий.

Предшествующие рассуждения основаны на предположении, что кавитационный пузырек возникает в виде линзы, которая затем превращается в шарик с тем же радиусом. Если бы кавитационный пузырек имел с самого начала сферическую форму с постепенно возрастающим радиусом, то механизм флуктуации, который с нашей точки зрения обуславливает электрическое поле, был бы недействителен. Мы считаем, что следует различать два существенно различные рода кавитации: 1) „кавитацию вскипания“, происходящую благодаря более или менее плавному уменьшению давления жидкости до давления насыщенного пара; такое изменение давления приводит к возникновению пузырьков пара жидкости, которые с самого начала имеют сферическую форму; 2) „кавитацию разрыва“, происходящую благодаря быстрому уменьшению давления, которое даже может стать отрицательным. Это приводит к разрыву жидкости по некоторой поверхности, аналогичному разрыву (растрескиванию) твердого тела. Получающаяся в результате линзообразная полость постепенно превращается в сферический пузырек. Согласно нашей схеме, электрические явления и соответствующие химические реакции могут быть связаны только с кавитацией разрыва, происходящей благодаря ультразвуковым колебаниям сравнительно большой частоты и амплитуды. Наблюдения в действительности показывают, что кавитация вскипания в воде (например, при протекании ее через сопло) не сопровождается окислительными процессами. Другим доказательством того, что кавитация вскипания и даже кавитация разрыва при малой скорости утолщения линзы не может сопровождаться электризацией, является тот факт, что при таких условиях электрический разряд прошел бы сквозь жидкость в форме обычного ионного тока проводимости.

Наша гипотеза о механизме кавитаций разрыва может быть обобщена на случай, когда кавитационный пузырек после превращения из линзы в шарик растет дальше по всем направлениям. Однако легко видеть, что этот рост должен привести к дальнейшему уменьшению поля внутри пузырька, так что электрический пробой может иметь место практически только в первой фазе эволюции пузырька (от линзы до шара).

Электрическое поле внутри кавитационного пузырька может быть немного больше, чем это было рассчитано ранее из среднего значения квадратичной флуктуации. Вероятность того, что флуктуация $v' - \frac{1}{2} v_0$ превышает некоторую величину ξ , равна

$$\frac{1}{\sqrt{\pi \bar{v}}} \int_{\Delta v}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2\bar{v}}} d\xi,$$

где $\bar{v} = \frac{1}{2} v_0$. Возможно, что электрический пробой происходит только в тех кавитационных пузырьках, где флуктуация в распределении положительных и отрицательных ионов особенно велика.

Точная теория кавитационной электризации и других баллоэлектрических явлений должна принимать в расчет усложнения, возникающие благодаря ориентации полярных молекул жидкости (воды) в образующихся поверхностных слоях, а также „отрицательную адсорбцию“ ионов в этих слоях. Последнее обстоятельство не может иметь значения в случае кавитации разрыва, ибо в этом случае равновесие не достигается.

Флуктуация в ориентации молекул поверхностного слоя может сама по себе (помимо пространственного разделения противоположных ионов) приводить к созданию электрического поля внутри кавитационного пузырька. Величина этого „ориентационного поля“ может быть определена следующим образом. Для простоты предположим, что дипольный момент может ориентироваться только в двух противоположных направлениях, нормально к поверхности. Среднее значение квадрата разности

числа молекул, ориентированных противоположным образом на одной стороне линзообразной полости, равно общему числу молекул в соответствующем слое, т. е. $\pi r^2 N \delta$, где N — среднее число молекул в единице объема. Этому соответствует электрический момент $P = p \sqrt{\pi r^2 N \delta}$, где p — момент одной молекулы, распределенный по всей поверхности πr^2 . Электрическое поле, создаваемое образовавшимся таким образом двойным слоем, равно

$$E = \frac{2\pi (P/\pi r^2)}{r} = \frac{2p}{r^2} \sqrt{\pi N \delta}.$$

Полагая $N = 10^{22}$, $\delta = 4 \cdot 10^{-8}$, $r = 10^{-4}$, $P = 10^{-18}$, мы получаем $E = 10^{-3}$ CGS.

Таким образом ориентационный эффект оказывается ничтожно малым в сравнении с ионным, за исключением того случая, когда концентрация ионов очень мала.

Ленинград
Физико-технический институт

Поступило в редакцию
22 февраля 1940 г.

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА

С. Е. Бреслер

За последние годы в печати появилось много публикаций, посвященных различным опытам, обнаруживающим окислительное действие ультразвуковых и звуковых колебаний. Для их истолкования было предложено несколько объяснений, из которых наибольшее признание получила кавитационная гипотеза. В настоящем сообщении приводятся некоторые дополнительные опыты, освещающие детали этого любопытного явления и служащие не только подтверждением кавитационной гипотезы, но и аргументом в пользу баллоэлектрического механизма явления. Повидимому, ультразвук, создавая кавитационные пузыри и вызывая в их разреженной среде электронный пробой, дает начало тем активным центрам, которые и ответственны за окислительные реакции. Сущность этой гипотезы изложена в статье Я. И. Френкеля [1].

До настоящего времени обычным методом экспериментального исследования окислительного действия ультразвука было измерение количества образовавшейся перекиси водорода. Количество это сначала растет со временем экспозиции, затем достигает насыщения, что указывает на то, что перекись водорода не только возникает под действием ультразвука, но и разрушается. По современным представлениям об окислительных процессах в растворах первичными активными центрами в них являются малоустойчивые радикалы, например, следуя Вейсу [2], молекула HO_2 . Образование и разрушение перекиси водорода есть результат цепных реакций между этими радикалами и водой и потому является лишь довольно косвенным мерилем окислительного действия ультразвука.

Мы нашли, что вполне удачным, правда, пока качественным, методом наблюдения за окислительным действием ультразвука служит свечение растворов 3-аминофталгидразида (люминола), весьма чувствительного к присутствию окислительных радикалов и испускающего при окислении яркое голубоватое свечение.

Люминол подвергался подробному исследованию многочисленными авторами [3]. Для возбуждения в нем свечения необходимо подвергнуть его в водном или водно-спиртовом растворе, в щелочной среде, воздействию каких-либо окисляющих агентов, например озона, кислорода *in statu nascendi*, выделяемого при электролизе или перекиси водорода, но при этом обязательно в присутствии вещества, обладающего свойствами каталазы, например гимиона. Без катализатора, ведущего распад перекиси водорода, она на люминол действует слабо. Реакция окисления люминола подчиняется в отношении люминола мономолекулярному закону; это показывает, что свечение возникает при простых столкновениях органических молекул с окислительными радикалами. В литературе есть указания и на то, что растворы люминола способны светиться под действием звука [4].

С первых же опытов оказалось, что ультразвук вызывает весьма интенсивное свечение люминола, исчезающее при выключении поля. Опыты производились со стандартными 0,01% растворами люминола

в присутствии 0,05% Na_2CO_3 в небольших пробирках, погружаемых в масляную ванну над колеблющимся пьезокварцевым кристаллом. Первый легко обнаруживаемый факт заключается в том, что непосредственное окисление люминола под действием возникающих в растворе при облучении ультразвуком окислительных радикалов во много раз (по крайней мере на порядок) сильнее, чем окисление действием образовавшейся в воде перекиси водорода. Действительно, если облучать некоторое время чистую воду, а затем прилить к ней люминол с гимином, как это делало большинство авторов, получается слабенькая вспышка, не идущая в сравнение с сильным свечением при непосредственном облучении люминола.

Этот первый факт подтверждает, что образование H_2O_2 вовсе не есть первичный акт и что окислительная реакция может быть значительно интенсивней, чем то следует из окончательного балансового количества перекиси водорода.

Второй, вполне естественный результат, относится к обезгаживанию воды кипячением, или к удалению из нее растворенного кислорода откачкой, либо промывкой каким-либо нейтральным газом.

Такая обработка раствора, как то и следовало ожидать, гасит свечение полностью. При введении в эвакуированную пробирку воздуха свечение восстанавливается, причем сначала у поверхности раздела. Граница светящейся и несветящейся области жидкости постепенно продвигается вниз, пока свечение не распространится гомогенно по всей массе раствора.

Этот факт свидетельствует о том, что мы имеем здесь дело с активацией растворенного в воде кислорода. Третий опыт является обычным доказательством того, что реакция связана именно с кавитацией жидкости. Над жидкостью в пробирке создавалось некоторое давление кислорода. При этом, на первый взгляд, реакция должна была бы сделаться интенсивнее вследствие увеличения концентрации растворенного кислорода. На самом же деле при 2,5—3 атм давления свечение под действием ультразвука полностью исчезало. Это наиболее прямое доказательство роли кавитации, так как внешнее статическое давление не позволяет жидкости проходить в процессе колебания через фазу растяжения и, следовательно, устраняет самую причину кавитации.

Тогда были сделаны попытки наблюдать свечение люминола в растворе, в котором кавитация создана чисто гидродинамическим путем, без ультразвука. Для этого был использован известный опыт Рейнольдса с поющей струей. Заключался он в том, что раствор продавливался с большой скоростью (порядка 10 м/сек) через узкую капиллярную щель, которая резко расширялась. В этом месте возникает сильная кавитация, видимая простым глазом по помутнению жидкости; при этом возникает специфический свистящий звук.

Однако опыт дал отрицательный результат. Никакого свечения в растворе при этом не возникло. Мы объясняем это различие между кавитацией ультразвуковой и гидродинамической различными временами образования пузырьков. В ультразвуковой волне время образования элементарного разрыва, очевидно, — доля периода колебаний, т. е. порядка 10^{-6} сек. В струе же это время гораздо больше. Время же играет решающую роль именно при баллоэлектрическом механизме воздействия кавитации на раствор.

Если время возникновения и расширения разрыва достаточно, чтобы произошел разряд случайно образовавшихся разноименных зарядов через проводящий раствор [1], то на образовавшемся таким образом конденсаторе не успеет образоваться достаточная разность потенциалов, чтобы произошел электронный пробой внутри пузырька. Следовательно, для окислительного действия кавитации должен иметь большое значение период образования разрывов.

Наконец, последний опыт, о котором здесь будет сообщено, является хотя и косвенным, но также вполне определенным доказательством балло-электрического механизма явления. В основе его лежало следующее предсказание: если процесс имеет своей основой действительно электронный пробой внутренности кавитационных разрывов, то он должен существенно зависеть от давления газов или паров внутри пузырьков. В чистой воде газовое давление внутри пузырьков равно упругости насыщенных паров воды, т. е. благоприятно для пробоя. Если примешать к воде жидкости с большой упругостью пара, то такие жидкости, создавая в кавитационных пузырьках давление порядка атмосферного, должны способствовать образованию кавитационных пузырей, но мешать их электрическому пробояю.

Опыт полностью подтвердил этот прогноз. Сначала было исследовано влияние различных добавок на свечение люминола под действием обычных окислительных агентов (например H_2O_2). Оказалось, что добавка таких веществ, как эфир, аммиак в количестве до нескольких процентов качественно не сказывается на процессе свечения; под действием же ультразвука они тушат свечение полностью.

Тот факт, что подобные растворенные в воде добавки, не имеющие друг с другом ничего общего по свойствам, кроме большой упругости пара, действуют столь резким и притом одинаковым образом, убеждает нас в том, что дело здесь именно в нарушении возможности пробоя кавитационных пузырьков.

Поступило в редакцию
22 февраля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель, Журнал физич. химии, 14,305, 1940.
2. Weiss, Trans. Farad. Soc., 35, 48, 1939.
3. Портнов, Журнал общ. химии, 6, 626, 1936; Schales, Ber., 71, 447, 1938.
4. Florsdorf, Chambers, Malisoff, J Am. Chem. Soc., 58, 1069, 1936.

ДИФФРАКЦИЯ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. А. Каргин и Д. И. Лейпунская

Все ранние работы по структуре целлюлозы рассматривали ее как микрокристаллическое вещество [1]. Причиной такой интерпретации, вероятно, явилось то, что рентгенограмма целлюлозы была исторически одной из первых дебаеграмм, полученных Шерером, и, естественно, была истолкована как рентгенограмма микрокристаллического тела. Неоднозначность такого истолкования была выяснена значительно позже, при рентгеновском исследовании структуры аморфных тел и жидкостей, когда представление о целлюлозе, как о кристаллическом веществе, укоренилось уже достаточно прочно.

Наиболее ясно эти представления были сформулированы в работах Майера и Марка [2] и их сотрудников (например, Гангстенберг), считавших, что целлюлоза построена только из небольших правильных кристалликов, и определявших как структуру этих кристалликов, так и их размеры. Впоследствии такая микрокристаллическая структура в ряде работ ставилась под сомнение, но не с точки зрения принципиального существования кристаллической структуры.

В настоящее время большинство исследователей допускает наличие как кристаллической, так и аморфной части, причем о соотношении этих частей существуют различные, большей частью чисто умозрительные гипотезы. Некоторые считают, что целлюлоза является смесью кристаллической и аморфной частей (Заутер [3]), другие считают, что кристаллическая часть является результатом местного упорядочения цепей, причем размеры кристалликов могут быть меньше длины цепи, а часть цепей, не входящих в кристаллическую область, образует аморфную часть (Германс, Герингросс [4]). Мы не будем останавливаться на рассмотрении этих гипотез, потому что они большей частью не имеют экспериментальных оснований и кажутся нам мало плодотворными.

Наиболее существенным является вопрос, способна ли целлюлоза кристаллизоваться в области нормальных температур и что отвечает состоянию равновесия целлюлозы — кристаллическое состояние или аморфное. Этот вопрос не является чисто структурным, а связан с целым рядом других вопросов, как то: соотношение между внутри- и межмицеллярными процессами и теория механической деформации, где та или иная точка зрения приводит к совершенно разным выводам. Исходя из точки зрения микрокристаллического состояния, Марк рассматривал растяжение как процесс течения [1]. Кубо и Канамару считают, что волокно, приходя в равновесие, кристаллизуется и образует монокристалл [5]. Если стоять на иной точке зрения, то деформация целлюлозы будет описываться как деформация однородного аморфного тела (Каргин и Михайлов [6]). В этом случае состоянию равновесия должно отвечать исходное аморфное состояние, причем вся деформация будет описываться как обратимый процесс упругого растяжения с большим или меньшим периодом релаксации, не сопровождающийся изменениями в материале (рекристаллизацией, изменением размеров мицелл и т. д.).

Естественно, что процессы упругого последействия, остаточная деформация, усадка и т. д. будут описываться также, как релаксационные процессы.

Известно, что рентгеновские интерференционные картины, дающие сравнительно небольшое количество размытых интерференций, нельзя истолковывать однозначно, исходя только из рентгеновских данных, особенно в тех случаях, когда при исследовании пользуются одной и той же или близкими длинами волн. Еще Кац [7] указывал, что рентгенограммы такого типа могут быть истолкованы с равной вероятностью: или как кристаллические, или как жидкие.

Для решения вопроса о кристалличности целлюлозы и других высокополимеров применение быстрых электронов дает существенные преимущества перед рентгеновским анализом. Эти преимущества определяются малой длиной волны и большим рассеянием электронного пучка в веществе. Благодаря этому даже очень маленькие кристаллы на электронограмме должны дать характерную для их структуры интерференционную картину. Вследствие малой длины волны картина электронной диффракции дает представление о структуре и периодах идентичности в сравнительно малых областях, что является особо существенным при решении вопроса о кристаллической или аморфной природе вещества. При равном размере кристалликов линии на электронограмме должны быть уже, чем на рентгенограмме. Плоские кристаллы, которые не могут быть обнаружены рентгеном, должны дать на электронограмме интерференционную картину. Поэтому, в нашей лаборатории были предприняты систематические работы по исследованию целлюлозы и ее производных при помощи быстрых электронов.

В первом сообщении (Каргин, Карпов, Пинскер [8]) было показано, что широты интерференционных колец, полученных при исследовании тонких пленок тринитрата целлюлозы, весьма близки к широтам, получающимся на рентгенограммах того же вещества. Кроме того, большинство периодов идентичности, вычисленных из электронографических данных, совпадает с рентгеновскими данными. Таким образом эти интерференции обязаны своим происхождением одним и тем же периодам идентичности. Отсутствие зависимости полуширот линий от длины волны при очень большом отличии в длинах волн ($1,54 \text{ \AA}$ и $0,06 \text{ \AA}$) позволило сделать однозначный вывод об отсутствии регулярно построенной решетки у тринитроцеллюлозы.

В 1939 г. Какиноки [9], на основании данных нашей лаборатории [8] и своих исследований, также рассматривает тринитроцеллюлозу как продукт, не образующий кристаллическую решетку, и, на основании теоретического расчета, приходит к выводу, что диффракционная картина при рассеянии быстрых электронов обусловлена только внутримолекулярным рассеянием глюкозных остатков. Это, конечно, является лишь приближением, потому что элементарным членом цепи целлюлозы является не глюкоза, а целлобиоза.

Какиноки сравнивал положения максимумов экспериментально найденной функции радиального распределения с положением центра тяжести междуатомных расстояний, причем эти расстояния были им разбиты на три группы: расстояния между соседними атомами, расстояния между атомами, считая через один, и все остальные, более длинные расстояния. Такое деление на группы является также приближением, так как в этом случае следует считать положения максимумов на кривой распределения числа атомных расстояний по расстояниям с учетом их рассеивающей способности. Какиноки получил достаточное совпадение между вычисленными и найденными из функции радиального распределения расстояниями. Однако, как указывает сам автор, этот расчет является грубо приближенным. Но даже на основании столь приближенного расчета оказалось, что предположения автора об аморфной структуре нитроцеллюлозы подтверждаются.

Наконец, последний опыт, о котором здесь будет сообщено, является хотя и косвенным, но также вполне определенным доказательством балло-электрического механизма явления. В основе его лежало следующее предположение: если процесс имеет своей основой действительно электрический пробой внутренности кавитационных разрывов, то он должен существенно зависеть от давления газа или паров внутри пузырька. В чистой воде газовое давление внутри пузырьков равно упругости насыщенного пара воды, т. е. благоприятно для пробоя. Если применить к воде жидкость с большей упругостью пара, то такие жидкости, обладающие в кавитационных пузырьках давлением порядка атмосферного, должны способствовать образованию кавитационных пузырьков, но мешать их электрическому пробоям.

Опыт полностью подтвердил этот прогноз. Сначала было исследовано влияние различных добавок на свечение люминесцентном под действием обычных окислительных агентов (например H_2O_2). Оказалось, что добавки таких веществ, как афир, анкиак в количестве до нескольких процентов качественно не сказываются на процессе свечения; под действием же ультразвука они тушат свечение полностью.

Тот факт, что подобные растворенные в воде добавки, не имеющие друг с другом ничего общего по свойствам, кроме большой упругости пара, действуют столь резко и притом одинаковым образом, убеждает нас в том, что дело здесь именно в нарушении возможности пробоя кавитационных пузырьков.

Поступило в редакцию
22 февраля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель, Журнал физич. химии, 14,305, 1940.
2. Weiss, Trans. Farad. Soc., 35, 48, 1939.
3. Портов, Журнал общ. химии, 6, 626, 1936; Schales, Ber., 71, 447, 1938.
4. Florsdorf, Chambers, Malisoff, J. Am. Chem. Soc., 58, 1069, 1936.

ДИФФРАКЦИЯ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. А. Каргин и Д. И. Лейпунская

Все ранние работы по структуре целлюлозы рассматривали ее как микрокристаллическое вещество [1]. Причиной такой интерпретации, вероятно, явилось то, что рентгенограмма целлюлозы была исторически одной из первых дебаеграмм, полученных Шерером, и, естественно, была истолкована как рентгенограмма микрокристаллического тела. Неоднозначность такого истолкования была выяснена значительно позже, при рентгеновском исследовании структуры аморфных тел и жидкостей, когда представление о целлюлозе, как о кристаллическом веществе, укоренилось уже достаточно прочно.

Наиболее ясно эти представления были сформулированы в работах Майера и Марка [2] и их сотрудников (например, Гангстенберг), считавших, что целлюлоза построена только из небольших правильных кристалликов, и определявших как структуру этих кристалликов, так и их размеры. Впоследствии такая микрокристаллическая структура в ряде работ ставилась под сомнение, но не с точки зрения принципиального существования кристаллической структуры.

В настоящее время большинство исследователей допускает наличие как кристаллической, так и аморфной части, причем о соотношении этих частей существуют различные, большей частью чисто умозрительные гипотезы. Некоторые считают, что целлюлоза является смесью кристаллической и аморфной частей (Заутер [3]), другие считают, что кристаллическая часть является результатом местного упорядочения цепей, причем размеры кристалликов могут быть меньше длины цепи, а часть цепей, не входящих в кристаллическую область, образует аморфную часть (Германс, Гернгросс [4]). Мы не будем останавливаться на рассмотрении этих гипотез, потому что они большей частью не имеют экспериментальных оснований и кажутся нам мало плодотворными.

Наиболее существенным является вопрос, способна ли целлюлоза кристаллизоваться в области нормальных температур и что отвечает состоянию равновесия целлюлозы — кристаллическое состояние или аморфное. Этот вопрос не является чисто структурным, а связан с целым рядом других вопросов, как то: соотношение между внутри- и межмицеллярными процессами и теория механической деформации, где та или иная точка зрения приводит к совершенно разным выводам. Исходя из точки зрения микрокристаллического состояния, Марк рассматривал растяжение как процесс течения [1]. Кубо и Канамару считают, что волокно, приходя в равновесие, кристаллизуется и образует монокристалл [5]. Если стоять на иной точке зрения, то деформация целлюлозы будет описываться как деформация однородного аморфного тела (Каргин и Михайлов [6]). В этом случае состоянию равновесия должно отвечать исходное аморфное состояние, причем вся деформация будет описываться как обратимый процесс упругого растяжения с большим или меньшим периодом релаксации, не сопровождающийся изменениями в материале (рекристаллизацией, изменением размеров мицелл и т. д.).

Естественно, что процессы упругого последействия, остаточная деформация, усадка и т. д. будут описываться также, как релаксационные процессы.

Известно, что рентгеновские интерференционные картины, дающие сравнительно небольшое количество размытых интерференций, нельзя истолковывать однозначно, исходя только из рентгеновских данных, особенно в тех случаях, когда при исследовании пользуются одной и той же или близкими длинами волн. Еще Кац [7] указывал, что рентгенограммы такого типа могут быть истолкованы с равной вероятностью: или как кристаллические, или как жидкие.

Для решения вопроса о кристалличности целлюлозы и других высокополимеров применение быстрых электронов дает существенные преимущества перед рентгеновским анализом. Эти преимущества определяются малой длиной волны и большим рассеянием электронного пучка в веществе. Благодаря этому даже очень маленькие кристаллы на электронограмме должны дать характерную для их структуры интерференционную картину. Вследствие малой длины волны картина электронной диффракции дает представление о структуре и периодах идентичности в сравнительно малых областях, что является особо существенным при решении вопроса о кристаллической или аморфной природе вещества. При равном размере кристалликов линии на электронограмме должны быть уже, чем на рентгенограмме. Плоские кристаллы, которые не могут быть обнаружены рентгеном, должны дать на электронограмме интерференционную картину. Поэтому, в нашей лаборатории были предприняты систематические работы по исследованию целлюлозы и ее производных при помощи быстрых электронов.

В первом сообщении (Каргин, Карпов, Пинскер [8]) было показано, что широты интерференционных колец, полученных при исследовании тонких пленок тринитрата целлюлозы, весьма близки к широтам, получающимся на рентгенограммах того же вещества. Кроме того, большинство периодов идентичности, вычисленных из электронографических данных, совпадает с рентгеновскими данными. Таким образом эти интерференции обязаны своим происхождением одним и тем же периодам идентичности. Отсутствие зависимости полуширот линий от длины волны при очень большом отличии в длинах волн ($1,54 \text{ \AA}$ и $0,06 \text{ \AA}$) позволило сделать однозначный вывод об отсутствии регулярно построенной решетки у тринитроцеллюлозы.

В 1939 г. Какиноки [9], на основании данных нашей лаборатории [8] и своих исследований, также рассматривает тринитроцеллюлозу как продукт, не образующий кристаллическую решетку, и, на основании теоретического расчета, приходит к выводу, что диффракционная картина при рассеянии быстрых электронов обусловлена только внутримолекулярным рассеянием глюкозных остатков. Это, конечно, является лишь приближением, потому что элементарным членом цепи целлюлозы является не глюкоза, а целлобиоза.

Какиноки сравнивал положения максимумов экспериментально найденной функции радиального распределения с положением центра тяжести междуатомных расстояний, причем эти расстояния были им разбиты на три группы: расстояния между соседними атомами, расстояния между атомами, считая через один, и все остальные, более длинные расстояния. Такое деление на группы является также приближением, так как в этом случае следует считать положения максимумов на кривой распределения числа атомных расстояний по расстояниям с учетом их рассеивающей способности. Какиноки получил достаточное совпадение между вычисленными и найденными из функции радиального распределения расстояниями. Однако, как указывает сам автор, этот расчет является грубо приближенным. Но даже на основании столь приближенного расчета оказалось, что предположения автора об аморфной структуре нитроцеллюлозы подтверждаются.

В настоящей работе мы предприняли исследование пленок гидратцеллюлозы, которая дает наиболее резкие рентгеновские картины и вопрос о кристалличности которой представляет наибольший интерес.

Экспериментальная часть

Пленки гидратцеллюлозы готовились путем денитрации пленок коллоксилина следующим образом: на поверхность раствора NaHS наносилась капля разбавленного (0,3—0,5%) раствора коллоксилина в амилацетате. Образовавшаяся на поверхности раствора NaHS пленка оставалась на сутки, после чего в течение нескольких часов промывалась водой. Затем пленка улавливалась на латунную рамочку, которая прикреплялась к держателю электронографа. Часть пленок готовилась денитрацией водным раствором NaHS, а часть — раствором NaHS в 50% спирте. Разницы в дифракционных картинах от пленок, полученных обоими методами, не наблюдалось.

Съемка производилась на электронографе системы З. Г. Пинскера [10], отличающемся от описанной модели только тем, что применялся горячий катод. Расстояние D от образца до фотопластинки равнялось примерно 71 см, напряжение 30—40 kV. В этих условиях экспозиции при снимках составляли 3—5 сек.

Таблица 1

Препарат	№ снимка	Периоды идентичности, Å		
		d_I	d_{II}	d_{III}
Денитрованная гидратцеллюлоза	206	4,89	1,92	1,13
	207	4,85	1,92	
	209	4,90	1,91	
	218	4,27	2,28	1,42
	Среднее	4,73	2,01	1,27
Гидратцеллюлоза, приготовленная денитрацией спиртовым раствором NaHS	210	4,26	1,84	1,1
	211	4,60	1,90	
	212	4,58	1,85	
	213	4,56	1,91	1,08
	Среднее	4,50	1,83	1,09
Гидратцеллюлоза, обработанная водой при $t = 100^\circ \text{C}$	215	4,53	1,82	1,06
	216	4,86	1,90	1,1
	Среднее	4,70	1,86	1,08
Гидратцеллюлоза, подвергнутая замораживанию при $t = 0^\circ \text{C}$	241	4,76	1,95	
	242	4,45	1,92	1,15
	243	4,52	1,90	1,11
	244	4,36	1,92	1,16
	Среднее	4,52	1,92	1,14
Гидратцеллюлоза, подвергнутая замораживанию после пребывания в течение 2 дней при комнатной температуре	249	4,39	1,91	
	250	4,36	1,90	
	251	4,61	1,94	
	Среднее	4,45	1,91	

Периоды идентичности d вычислялись по формуле Томсона $d = \frac{D\lambda}{r}$, где r — радиус дифракционного кольца, а λ — длина волны применяемого катодного луча. Произведение $D\lambda$ находилось из показаний вольтметра в первичной цепи трансформатора высокого напряжения. Градуировка этого вольтметра производилась по электронограммам кристаллических веществ с известной структурой (NaCl, парафин).

На электронограммах пленок гидратцеллюлозы видны 3 диффузных кольца (рис. 1). Периоды идентичности d_I , d_{II} и d_{III} для этих трех колец приведены в табл. 1.

Пленки, выдержанные при $t = 0^\circ$ в течение 12 суток, и пленки после кипячения не показали никаких изменений в электронограммах.

Некоторые электронограммы микрофотометрировались на регистрирующем микрофотометре, а также на визуальном микрофотометре с диафрагмой 0,2 мм. На микрофотограмме в регистрирующем микрофотометре (рис. 2) выходили только первые два максимума вследствие круто спадающего фона. Третий максимум во внешней части электронограммы было трудно обнаружить из-за недостаточной чувствительности фотоэлемента. На визуальном микрофотометре максимум во внешней части снимка легко обнаруживался.

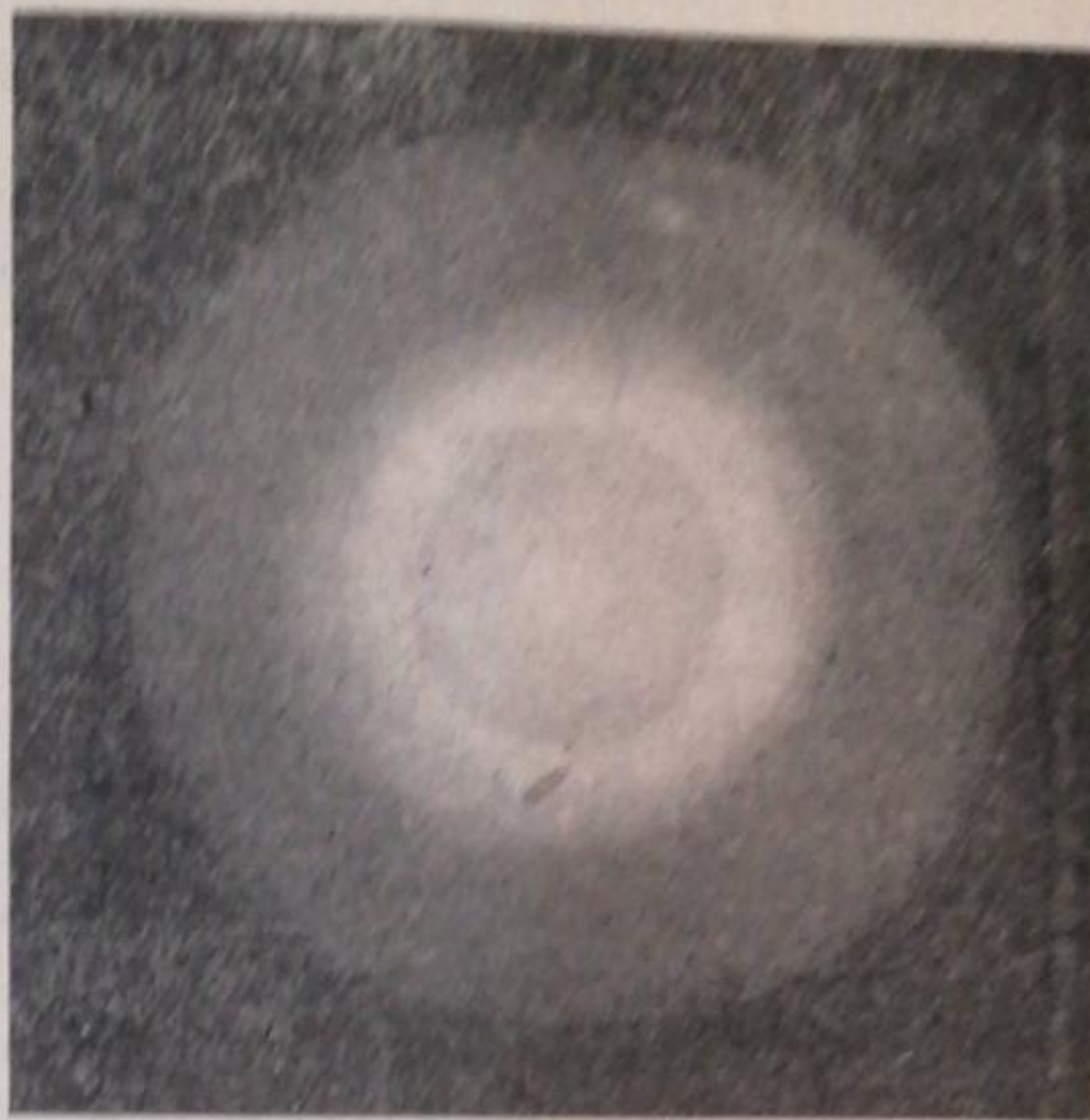


Рис. 1

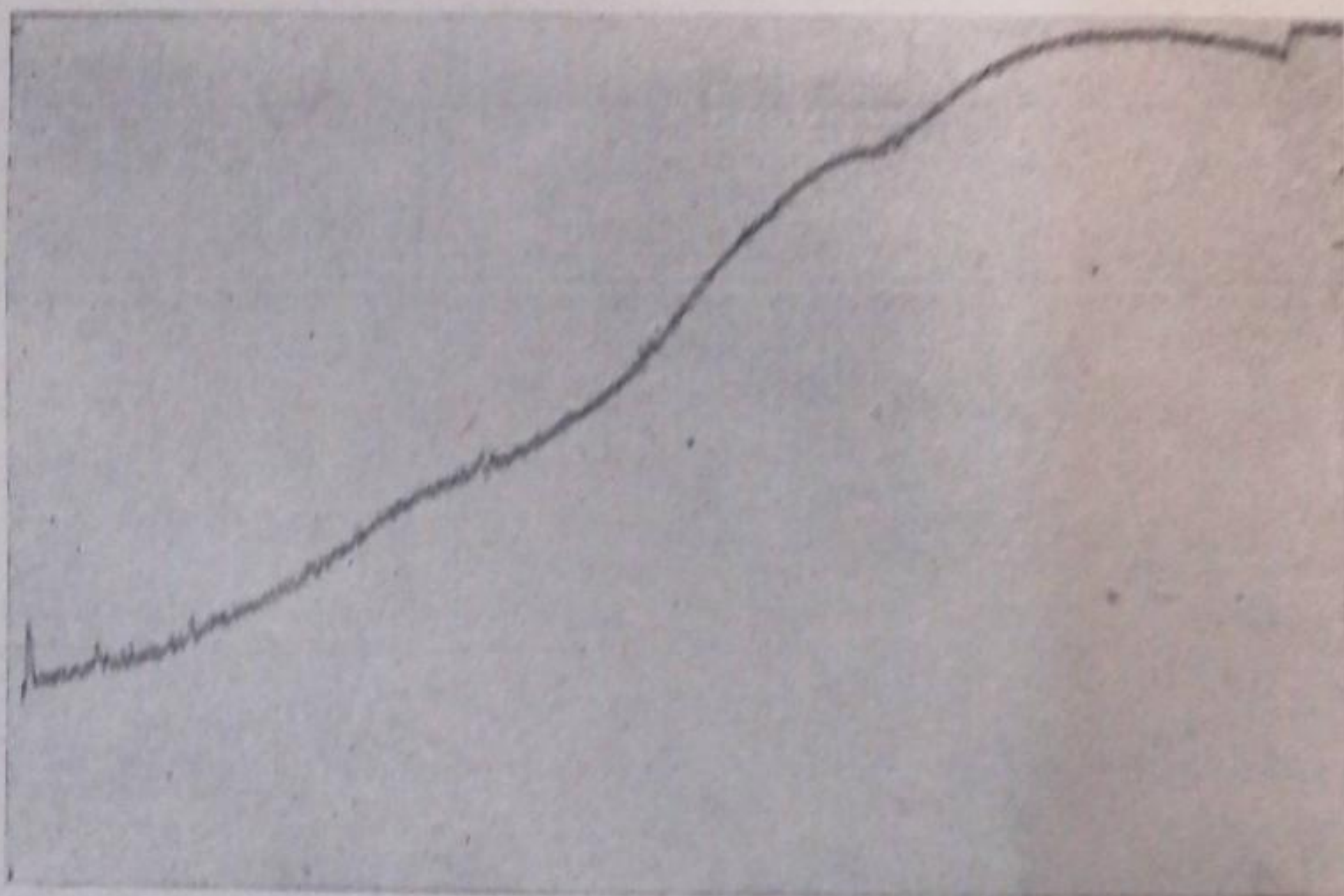


Рис. 2

Сравнение экспериментальных данных с теоретически вычисленными

Полученные микрофотометрические кривые имеют вид, весьма характерный для рассеяния беспорядочно расположенных молекул. Поэтому экспериментальные кривые сравнивались с теоретически вычисленными кривыми интенсивности рассеяния электронов молекулами целлобиозы.

Интенсивность электронов, рассеянных молекулами, может быть выражена следующей формулой [11]:

$$J = K \left\{ \sum_i f_i^2 + \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} + \sum_i \frac{S_i}{s^4} \right\}. \quad (1)$$

Здесь $K = J_0 \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2$; f_i и f_j — атомфакторы для электронов, причем $f_i = \frac{Z_i - F_i}{s^2}$, где Z_i — атомный номер, F_i — атомный фактор для рентгеновых лучей, а $s = \frac{4\pi \sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ ($\frac{\vartheta}{2}$ — половина угла между неотклоненным лучом и дифрагированным); r_{ij} — расстояния между атомами в молекуле; S_i — функция некогерентного рассеяния. Первый член уравнения (1) выражает собой атомное рассеяние, второй — внутримолекулярное и третий — некогерентное. Температурный фактор в молекулярном рассеянии не учтен.

При расчете рассеяния в гидратцеллюлозе по уравнению (1) считалось, что рассеивают молекулы целлобиозы. Модель молекулы целлобиозы взята из работы Майера и Миша [12]. При расчете не учитывалось рассеяние атомами водорода, так как это ввело бы небольшую поправку; длина волны принималась равной 0,06 Å.

На рис. 3 изображены кривые атомного рассеяния (I), молекулярного (II), некогерентного (III) и общая кривая интенсивности (IV), в зависимости от $\frac{\vartheta}{2}$.

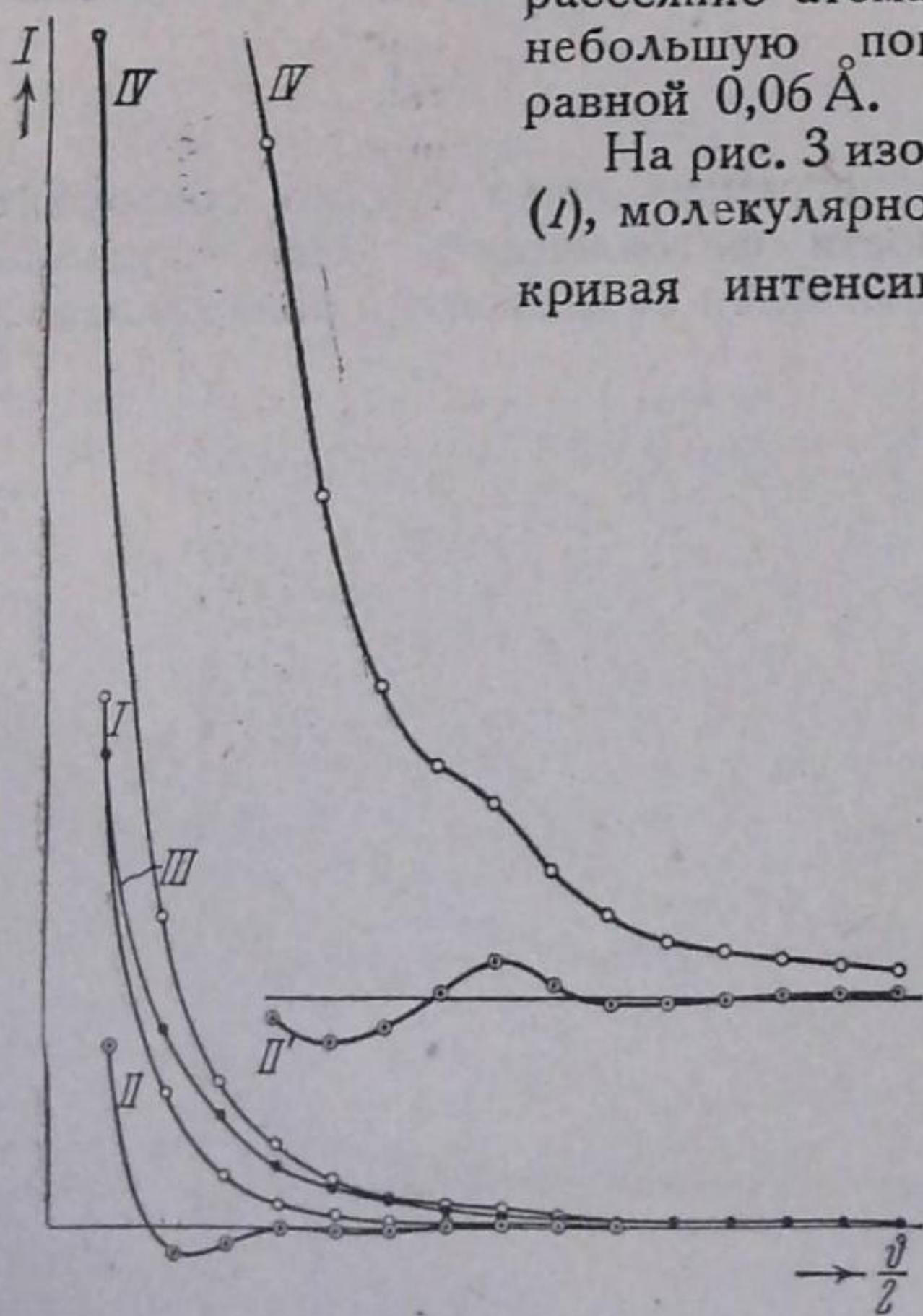


Рис. 3

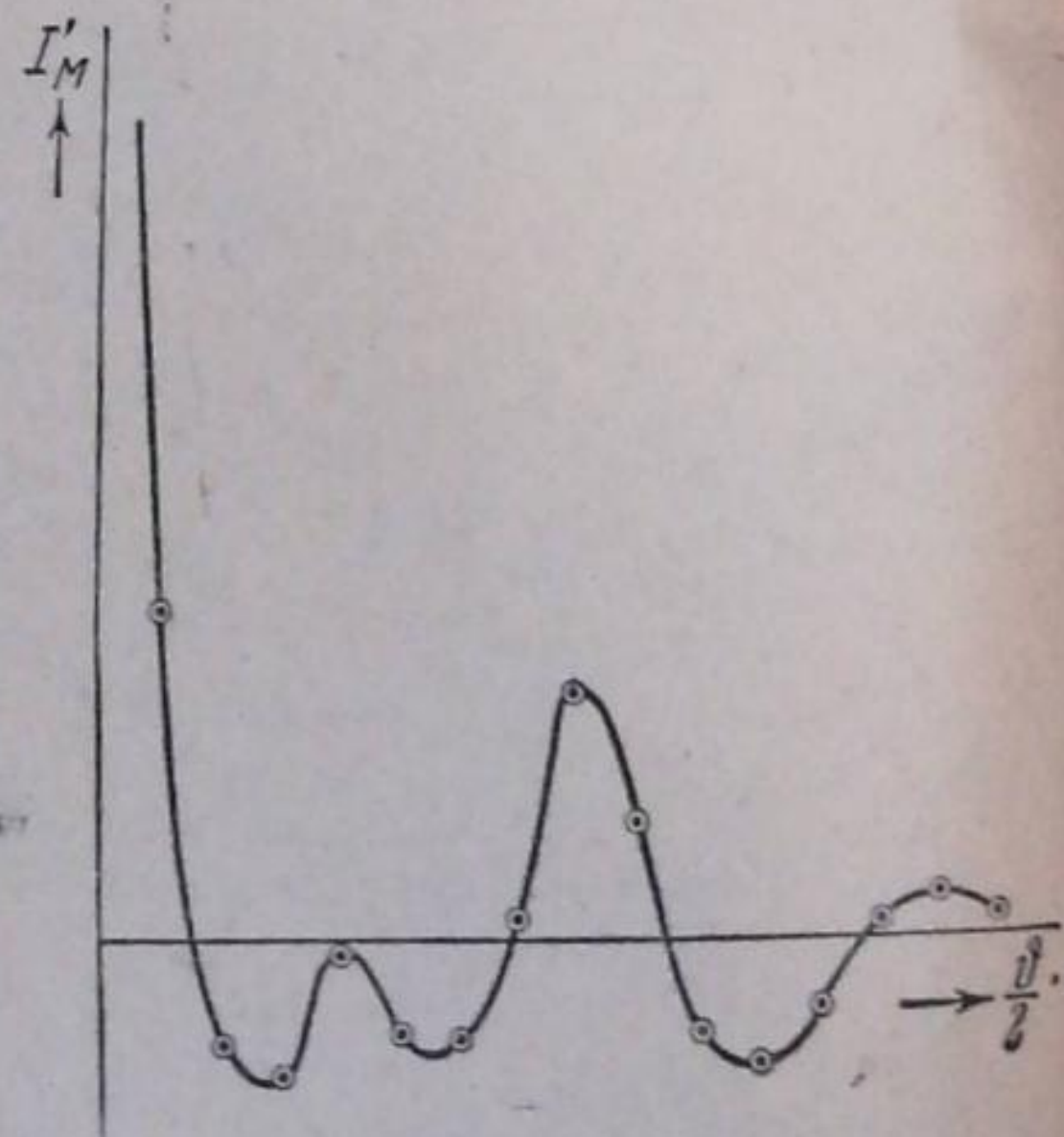


Рис. 4

Кривые II' и IV' изображают кривые II и IV в удесятеренном масштабе. На рис. 4 отдельно изображена функция молекулярного рассеяния¹ $J'_m = \sum_i \sum_j (Z - F)_i (Z - F)_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}$.

¹ При вычислении функции молекулярного рассеяния $\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}$ мы пользовались таблицами $\frac{\sin x}{x}$, данными Шерманом [13]. Значения атомфакторов и функции некогерентного рассеяния S_i взяты из работы Бевилогуа [14].

На теоретической кривой интенсивности видны три максимума. Можно подсчитать, каким радиусам колец на электронограмме при данной длине волны соответствуют эти положения максимумов¹. Средние радиусы колец, полученные из имеющихся электронограмм, пересчитанные на длину волны 0,06 Å, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Максимум	Радиусы колец		Расхождение, %	Широты в угловой мере	
	эксперимент.	теорет.		эксперимент.	теорет.
I	9,3	9,2	1—1,5	23'	30'
II	22,2	21,3	4—4,5	17,5'	20'
III	34,1	31,0	9—10		

На рис. 5 изображена теоретическая кривая интенсивности в логарифмических координатах; на рис. 6 — экспериментальная кривая зависимости почернения E от $\lg r$, где r — расстояние от центра электронограммы.

Сравнивая общий ход вычисленной и найденной кривых интенсивности (рис. 5 и 6), видно, что характер двух максимумов на обеих кривых также сходится. Разный наклон теоретической и экспериментальной кривых в области малых углов объясняется непропорциональностью между почернением E и $\lg J$ вследствие большой плотности почернения в центральной части снимка.

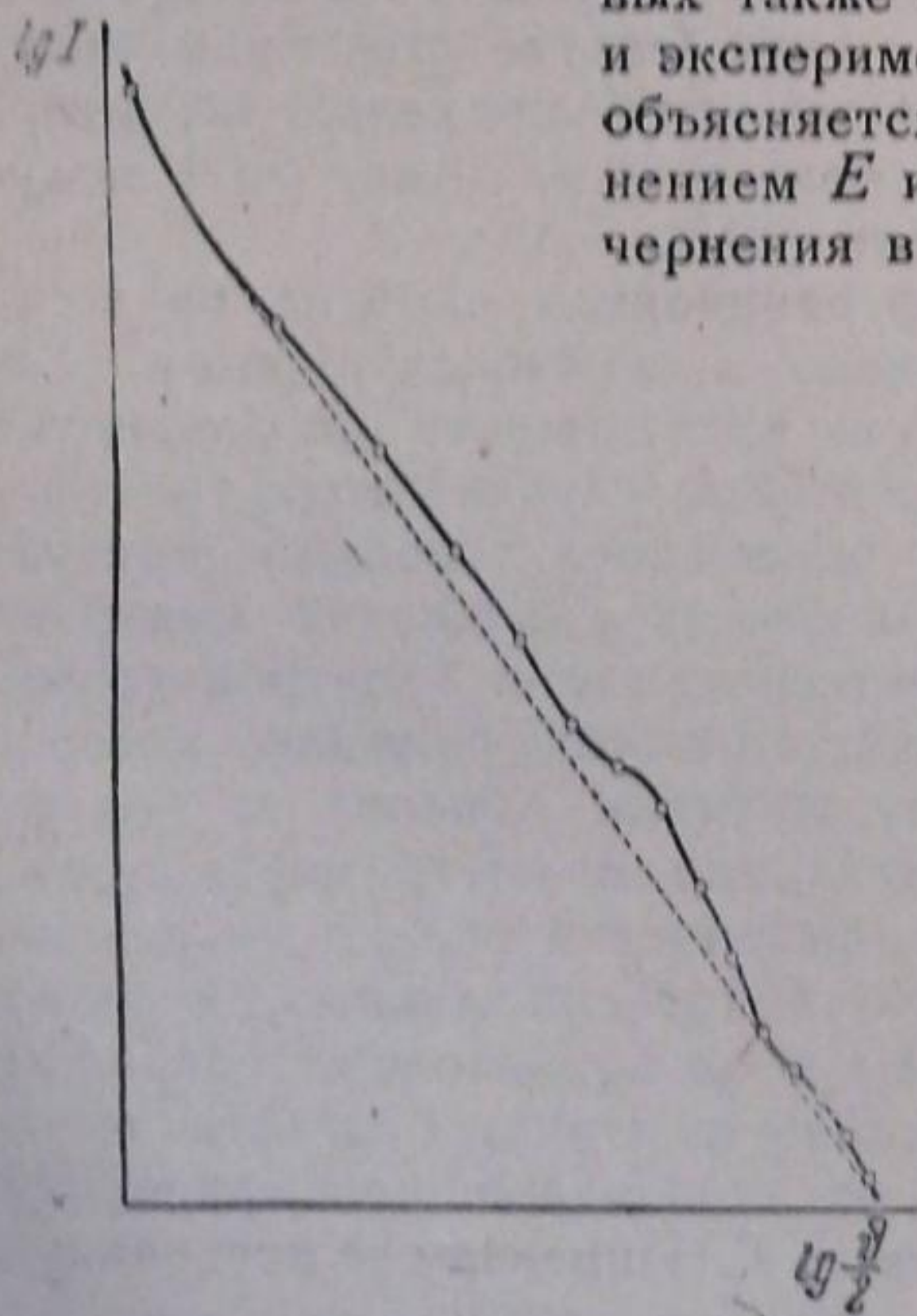


Рис. 5

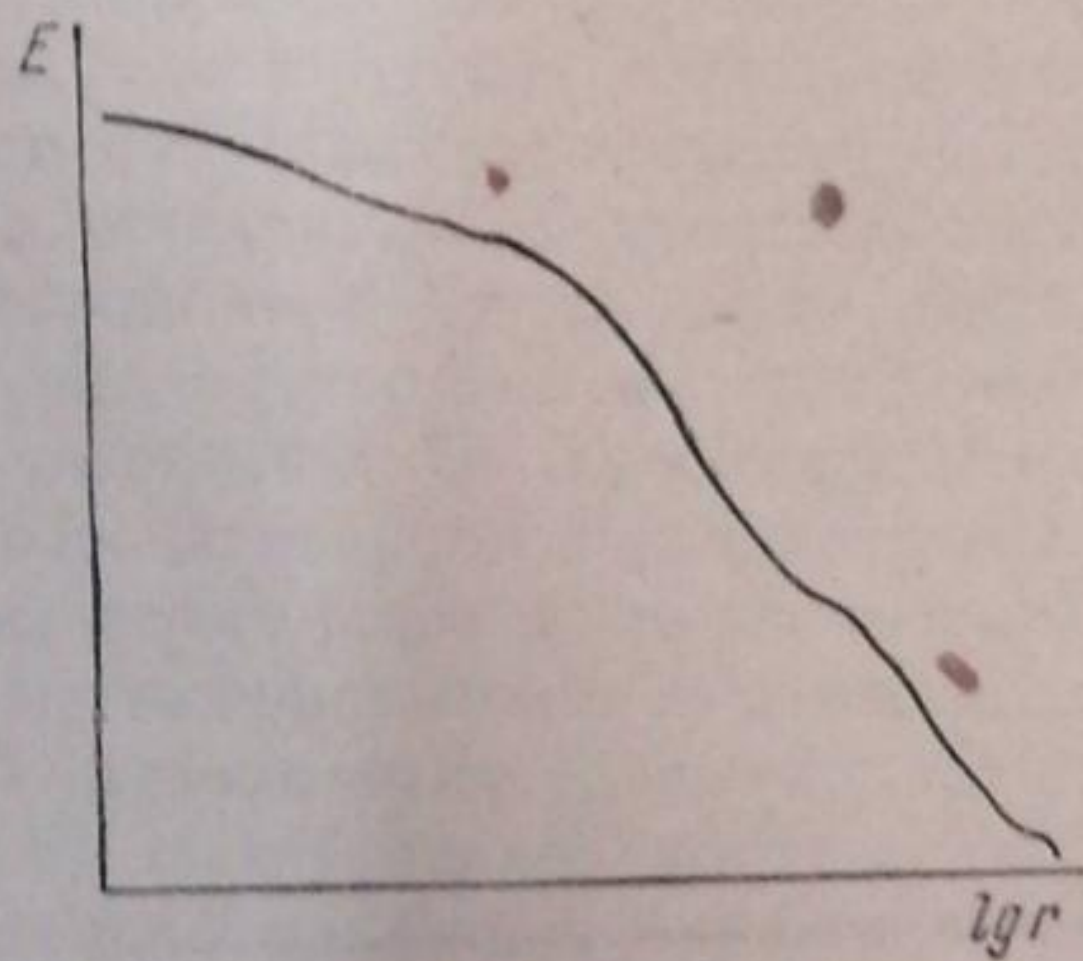


Рис. 6

Мы видим, что вычисленные и найденные положения максимумов близки, и получившиеся расхождения лежат в пределах как ошибок опыта, так и ошибок приближений, введенных при расчете. К последним относятся: неучет рассеяния атомами водорода и неучет периодов идентичности между молекулами целлобиозы в цепи высокополимера. Наиболее существенным источником экспериментальных ошибок являлись непропорциональность почернения в области малых углов и невоз-

¹ $r = D \sin \frac{\vartheta}{2}$ вследствие малых величин углов $\frac{\vartheta}{2}$.

возможность точного учета фона. Таким образом мы считаем совпадение экспериментальных и вычисленных величин удовлетворительным.

Оценка широт на таких размытых максимумах при круто спадающем фоне, конечно, весьма приближительна и служит лишь для сравнения порядка величин. Однако совпадение даже по порядку величины очень существенно, так как эти широты при электронной дифракции характерны для молекулярного рассеяния. Достаточно указать, что размер кристалликов, вычисленный из широт максимумов на электронограмме по формуле $a = \frac{D\lambda}{b}$ (где b — полуширота линии) составляет от 3 до 5 Å, т. е. не превышает размера молекул.

Обсуждение результатов

Таким образом вся картина электронного рассеяния описывается как картина внутримолекулярного рассеяния; интерференции, соответствующие межмолекулярному рассеянию, не обнаружены. Это свидетельствует как об отсутствии кристаллической решетки гидратцеллюлозы, так и об отсутствии локальной упорядоченности цепей в малых областях. Под упорядоченностью мы понимаем соблюдение постоянных расстояний между цепями. Очевидно, эти расстояния, даже на малых участках, колеблются в таких пределах, что на кривой распределения числа расстояний между членами цепей по расстояниям максимумы выражены весьма нерезко в области малых расстояний из-за пологого хода кривой. В области больших расстояний эти максимумы (соответствующие средним периодам идентичности) могут быть выражены более резко, но интерференционная картина, отвечающая этим максимумам, может быть получена только при применении больших длин волн.

Возможно, что рентгеновская интерференционная картина представляет собой наложение внутримолекулярного и межмолекулярного рассеяния, причем средние значения периодов идентичности соблюдаются лишь в достаточно больших областях. Во всяком случае интерференции, соответствующие внутримолекулярному рассеянию, заведомо присутствуют в рентгенограммах, что ясно хотя бы из совпадений межплоскостных расстояний, вычисленных из рентгенограмм и электронограмм.

Таким образом та интерпретация рентгеновских снимков, которая обычно дается в литературе, по нашему мнению, неверна и должна быть пересмотрена. В частности, представление о внутримиецеллярных и межмиецеллярных процессах, созданное фактически только на основании неправильно интерпретированных рентгеновских данных, а также представления о полиморфизме целлюлозы и ее производных навряд ли соответствуют действительности. Совершенно фиктивным является вычисление размеров кристалликов (мицелл) из полуширот интерференций.

В заключение выражаем благодарность З. Г. Пинскеру за постоянную помощь советами и указаниями при проведении настоящей работы.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория коллоидной химии

Поступило в редакцию
2 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Марк, Физика и химия целлюлозы, Химтеоретиздат, 1935.
2. Марк и Майер, Строение высокополимерных органических естественных соединений, Госхимтехиздат, 1932.
3. Sauter, Z. physik. Chem., В 35, 117, 1937.
4. Hermans, Kolloid. Z., 81, 143, 1937.
5. Kubo, Kanamaru, Z. physik. Chem., А 182, 341, 1938.
6. Каргин, Михайлов, Acta Physicochimica URSS, 11, 343, 1939.

7. Катц, Рентгенография коллоидов и тканей, ОНТИ, 1937.
8. Каргин, Карпов, Пинскер, Acta Physicochimica URSS, 7, 646, 1937.
9. Какинoki, Proc. Phys. Mat. Soc. Jap., 21, 66, 1939.
10. Пинскер, Заводская лаборатория, 5, 572, 1937.
11. Brockway, Rev. Mod. Phys., 8, 231, 1936; Успехи физич. наук, 17, 175, 1937.
12. Meyer, Misch, Helvetica Chimica Acta, 20 (1), 232, 1937.
13. Sherman, Z. Kristall., 85, 405, 1933.
14. Bewilogua, Physik. Z., 32, 710, 1931.

О СТРОЕНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ¹

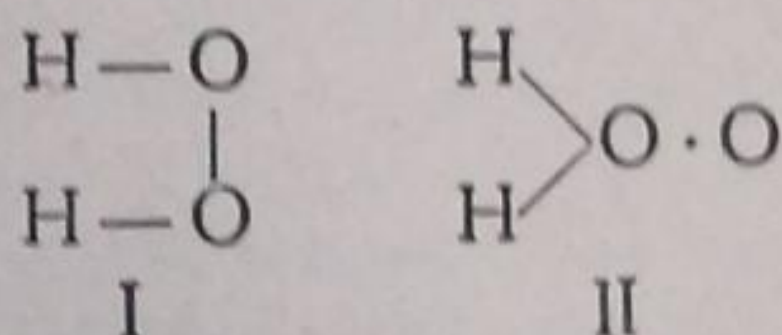
И. А. Казарновский

Исследование неорганических перекисей представляет интерес не только для неорганической химии или теории строения вещества, но также и для теории окисления.

Помимо своих особых свойств, неорганические перекиси привлекают тем, что являются (за исключением перекиси водорода) солеобразными веществами, обладающими ионными решетками, строение которых поддается изучению с помощью современных методов исследования. Изучение строения перекисей должно пролить новый свет на химические свойства кислорода и механизм окислительных процессов.

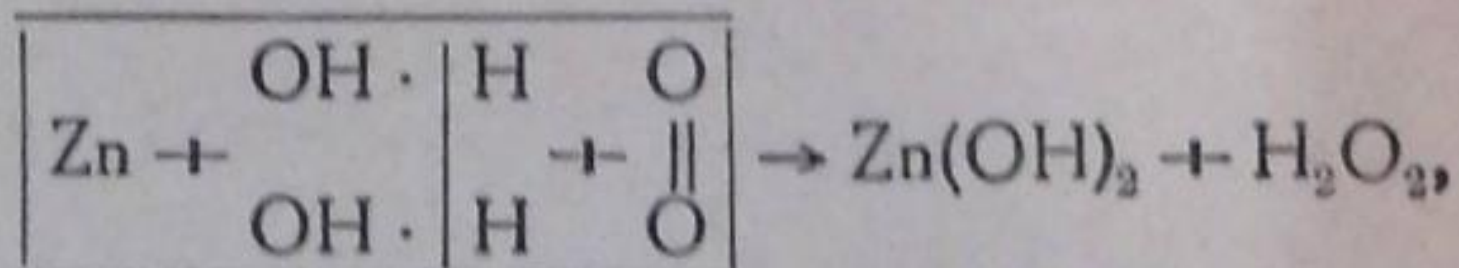
После классических работ Гей-Люссака и Тенара, Гаркурта и др., установивших химический состав перекиси водорода и высших окислов щелочных и щелочно-земельных металлов и показавших, что они содержат больше кислорода, чем соответствует правилам валентности, — вопрос о природе „перекисей“ был предметом многочисленных исследований.

Особенно большое количество работ касалось строения перекиси водорода. Анализ и определение молекулярного веса приводят к формуле H_2O_2 . Что касается взаимного расположения этих четырех атомов, то рассматривались две возможности:

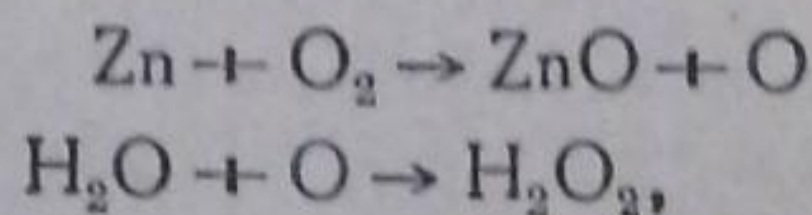


Как известно, определение строения, на основании одних только химических данных, не всегда надежно, ибо нет уверенности в правильности постулата об отсутствии перегруппировок при соответствующих превращениях. Действительно, сторонники каждой из формул приводили ряд химических фактов, говорящих в пользу первой или второй формулы.

Траубе [1] нашел, что перекись водорода никогда не образуется как продукт окисления воды (даже при действии озона), а является продуктом восстановления молекулярного кислорода водородом [2]. На основании своих опытов Траубе пришел к выводу, что образование перекиси водорода при медленном окислении происходит по схеме



а не по схеме:

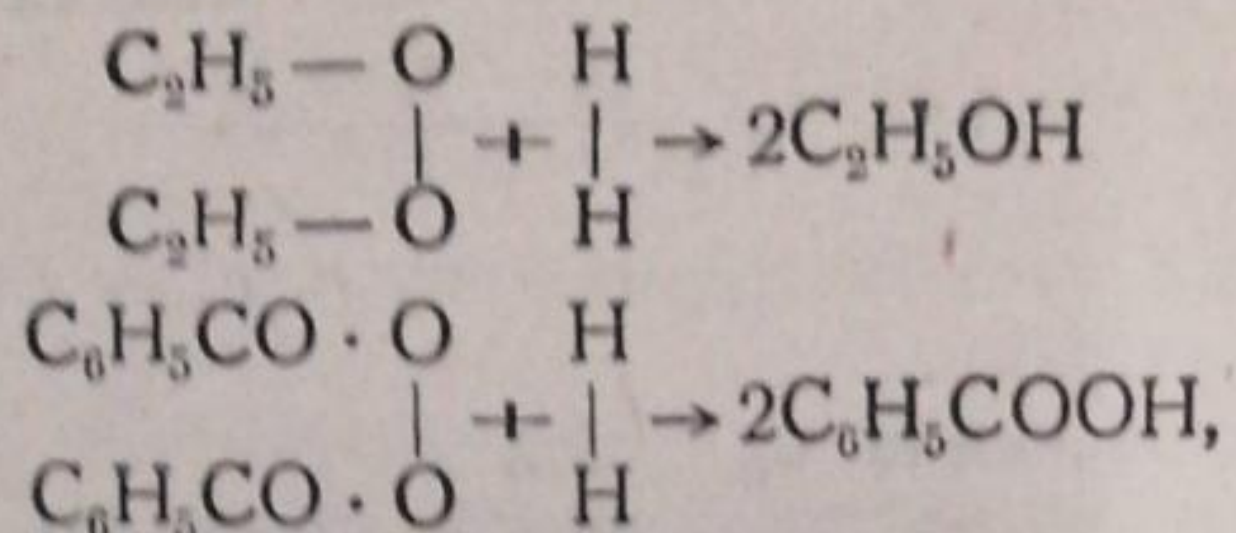


¹ Дополненный доклад, сделанный на Физико-химической конференции, посвященной 40-летию перекисной теории А. Н. Баха (Ленинград, Институт химической физики, май 1937 г.).

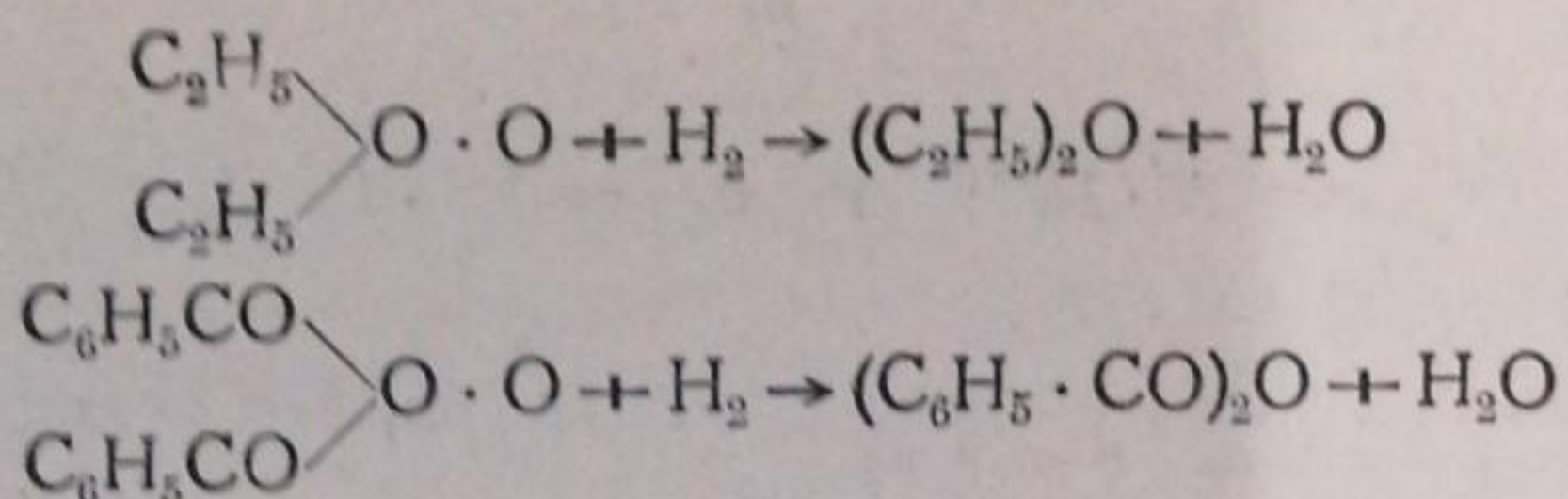
так как легко окисляющиеся вещества при этом не подвергаются окислению. Перекись водорода построена, таким образом, из двух гидроксильных групп.

К такому же заключению пришли Байер и Виллигер [3] и Вильштетер и Гауенштейн [4], исходя из исследования органических перекисей состава R_2O_2 .

При восстановлении на холоду диэтилпероксида и дибензоилпероксида водородом в присутствии платины, последние авторы получили этиловый спирт и бензойную кислоту:

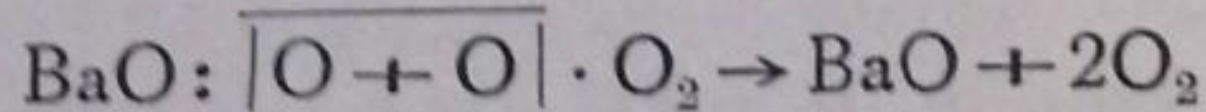
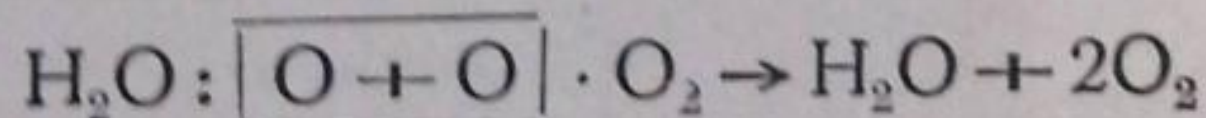


а не эфир и бензойный ангидрид по схеме:



Другие авторы принимали несимметричную формулу (II) для объяснения восстановительных и окислительных свойств перекиси водорода. Центральный атом кислорода, который считали четырехвалентным, столь прочно связан с атомами водорода, что легко отщепляется с ними в присутствии окислительных веществ или отдает второй атом кислорода в присутствии восстановителей. В первом случае перекись водорода ведет себя как восстановитель, во втором — как окислитель.

С этой точки зрения реакция с озоном, например, формулировалась так:



Большинство химических свойств приводило к тому взгляду, что перекись водорода построена из двух гидроокислов (I). Однако ряд фактов лучше объяснялся другой формулой, рассматривающей перекись водорода как продукт окисления воды (II). Но отсюда еще не вытекает наличия в обычных условиях двух модификаций перекиси водорода, как это принимали некоторые авторы [5]¹.

За последние годы, благодаря применению современных физических методов исследования и новейших представлений о химической связи, были достигнуты значительные успехи в изучении строения как перекиси водорода, так и перекисей и высших окислов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Первая попытка рассмотрения обеих формул (предпринятая в 1930 г. [6]) посредством модельного расчета исходила из сделанного Лондоном [7] на основании квантово-механической теории вывода, что кислород может быть только двухвалентным; отсюда вытекало, что в формуле (II) связь $\text{H}_2\text{O} \dots \text{O}$ осуществляется с помощью преимущественно поляризационных сил². Расчет модели I был в то время невозможен.

¹ Новые наблюдения Гейба и Гартека указывают на существование второй модификации перекиси водорода, которая, однако, стабильна лишь при низких температурах.

² Дисперсионные силы были тогда еще мало известны; об учете их см. ниже.

Для проверки модели II мы вычислили прочность связи второго атома кислорода и сравнили полученное значение с экспериментальным. В модели II молекула воды рассматривается как шар, в центре которого находится диполь. Присоединенный атом кислорода держится благодаря индуцированному в нем дипольному моменту.

При вычислении принималась во внимание также и поляризуемость молекулы воды.

Для прочности связи системы из поляризуемой дипольной молекулы и нейтрального поляризуемого атома x было найдено

$$A = \frac{2a_x P^2 (R^6 - 12aa_x)}{3(R^6 - 4aa_x)^2}, \quad (1)$$

где P — перманентный дипольный момент, a , a_x — поляризуемости, R — расстояние между центрами.

В нашем случае значение a_x — поляризуемости атома кислорода — было неизвестно. Однако математический анализ уравнения (1) позволил найти нужный верхний предел прочности связи

$$A \leq \frac{P^2}{48a}.$$

Подставляя

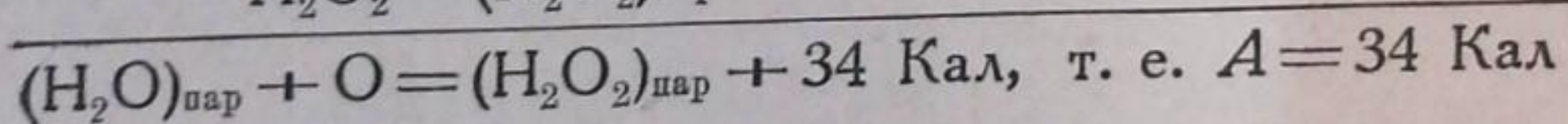
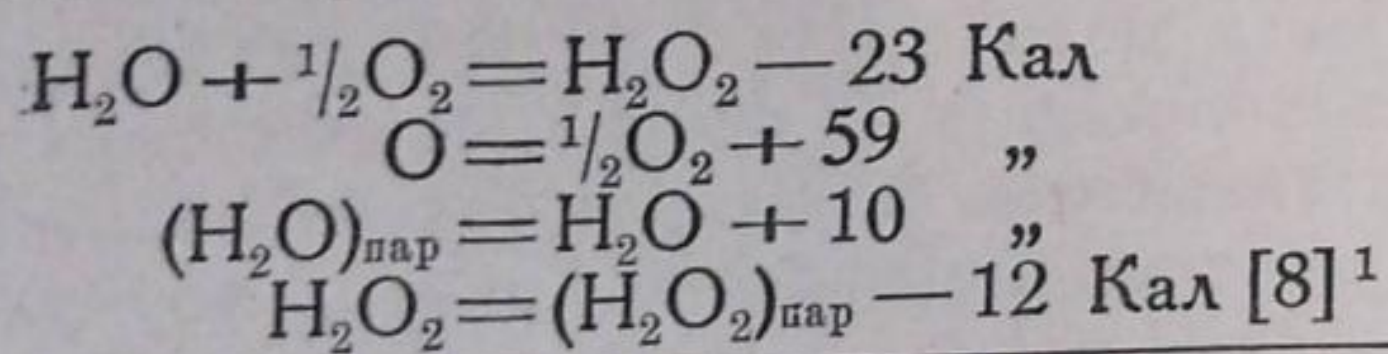
$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7 \cdot 10^{-18} \quad \text{и} \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{-24},$$

мы получили $A \leq 0,58$ Кал/моль.

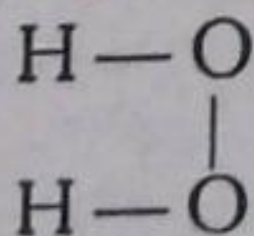
Впоследствии, при учете и дисперсионных сил, для величины A было получено значение порядка 2 — 4 Кал/моль.

По модели II энергия, потребная для разложения моля газообразной перекиси водорода на водяной пар и атомарный кислород, не может превышать ~ 4 Кал.

Для прочности реальной перекиси водорода получаем:



Найденная на опыте прочность оказалась в 10 раз больше вычисленной на основании модели II. Формула $\text{H}_2\text{O} \dots \text{O}$, следовательно, отпала, и осталась только формула I. Далее было отмечено, что в виду наличия большого дипольного момента атомы в молекуле перекиси водорода не могут быть расположены на одной прямой ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$), а молекула должна иметь согнутую форму



Таким образом молекула перекиси водорода действительно состоит из двух гидроксильных групп. Дальнейшие работы подтвердили этот результат, но показали, что расположение атомов в молекуле перекиси водорода менее симметрично, чем в формуле I.

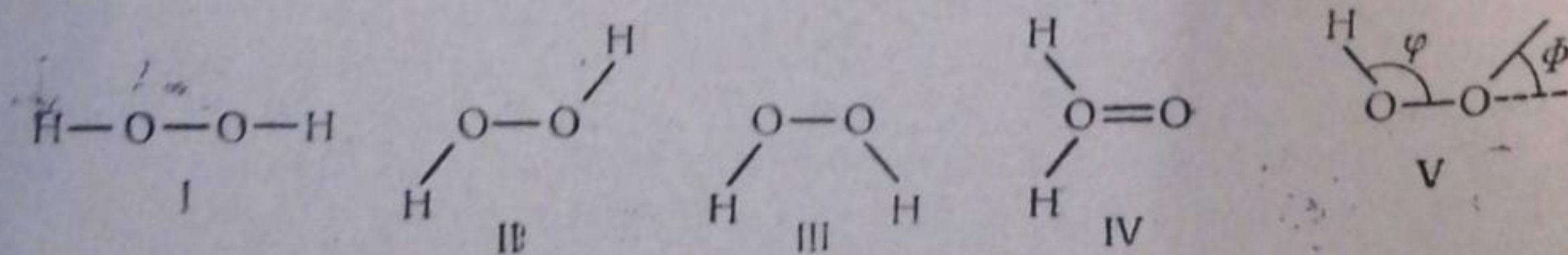


Рис. 1

¹ Теплота испарения перекиси водорода вычислена нами из упругостей пара, измеренных Брюлем с помощью уравнения Клаузиус-Клайперона.

В новейших исследованиях структуры перекиси водорода применялись главным образом методы дипольных моментов и раман-эффекта и расчеты с помощью квантовой механики. Из изображенных на рис. 1 возможных плоских конфигураций *I* и *II* отпадают, так как Линтон и Маас [9] в 1932 г. нашли для дипольного момента перекиси водорода в диоксане $2,13 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед., в то время как эти формы соответствуют дипольному моменту 0 или весьма малым значениям.

Если угол валентности в перекиси водорода (Н—О—О) принять равным углу валентности молекулы воды, т. е. около 110° , то для формы *III* получится дипольный момент $2,47 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед., т. е. слишком большое значение. Тайльакер [10] пришел к выводу, что форма *III* дает все же правильный момент, если по аналогии с соответствующим углеводородом — этаном допустить в перекиси водорода свободную вращаемость вокруг оси О—О.

Однако Пени и Сюзерлэнд [11] с помощью квантово-механических расчетов по методу Слэтера и Паулинга нашли, что в форме *III* энергия молекулы при вращении ОН-группы вокруг оси О—О дает минимумы при 90° и 270° , отделенные потенциальным барьером в 10—20 Кал.

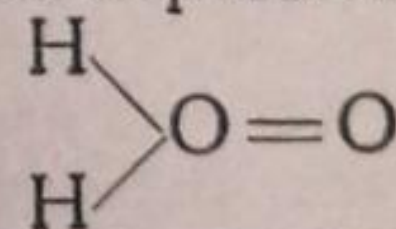
Так как средняя кинетическая энергия теплового движения молекул при комнатной температуре менее 1 Кал, то отсюда явствует, что в данном случае свободная вращаемость не может иметь места.

Пени и Сюзерлэнд [11] показали далее, что правильный дипольный момент перекиси водорода дает форма *V* в том случае, если обе ОН-группы образуют угол валентности около 110° с осью О—О, но находятся в плоскостях, перпендикулярных друг другу.

Форма *IV* с семиполярной связью, которую рассматривали Линтон и Маас, не подтверждается на опыте, как это вытекает из исследования раман-спектров. Венкатесваран [12] показал, что раман-спектр перекиси водорода не содержит частот порядка $1500\text{—}2000\text{ см}^{-1}$, соответствующих связи $\text{O}=\text{O}$, а лишь частоту 875 см^{-1} , относящуюся к связи О—О, на ряду с полосой воды и двумя очень слабыми линиями, характер которых он не рассматривает.

Дальнейшие исследования раман-спектра Симона и Фехера [13], при которых, на ряду с водными растворами, применялась и чистая перекись водорода (99,5%), подтвердили прежние данные, но на ряду с этим дали новую полосу при 1421 см^{-1} , трактовка которой представляла некоторую трудность, поскольку не исключалась возможность того, что эта частота принадлежит связи $\text{O}=\text{O}$.

Лишь совсем недавно исследования раман-эффекта тяжелой перекиси водорода дали ясное решение. Фехер показал, что форма



окончательно отпадает, так как единственная частота 1421 см^{-1} , которая могла бы соответствовать связи $\text{O}=\text{O}$, дает эффект изотопии, и эта частота, следовательно, относится к связи, в которой принимает участие водород [14].

Структура перекиси водорода, к которой, на основании квантово-механических расчетов, пришли Пени и Сюзерлэнд, подтверждается как измерениями дипольного момента, так и раман-спектром. Этой структуре не противоречат и данные рентгенометрических исследований [15], а также и химическое поведение перекиси водорода.

Таким образом проблему строения перекиси водорода можно считать в основных чертах разрешенной; для охвата всех тонкостей строения H_2O_2 необходимо детальное знание структуры молекулы кислорода, которым мы еще не располагаем.

За последние годы были также значительно расширены наши сведения о перекисях и высших окислах щелочных и щелочно-земельных

металлов. В литературе до сих пор описаны следующие кислородные соединения этих металлов:

Таблица 1

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O	CaO	SrO	BaO
Li_2O_2	Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O_2	Cs_2O_2	CaO_2	SrO_2	BaO_2
		(K_2O_3)	(Rb_2O_3)	(Cs_2O_3)			
		K_2O_4	Rb_2O_4	Cs_2O_4			

Что касается строения этих веществ, то оно было еще мало изучено. На основании рентгеновских исследований было известно, что окислы кальция, стронция и бария построены из ионов металла, например Ba^{++} , и ионов кислорода O^{--} и обладают решеткой типа каменной соли [16].

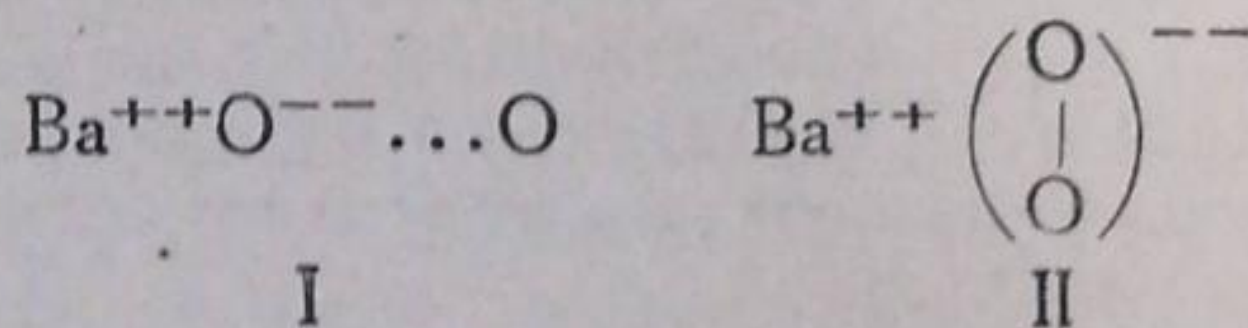
Далее было известно строение окиси натрия Na_2O , благодаря исследованиям рентгеновской структуры, которые показали, что здесь наблюдается тип флюорита. Вещество это построено из ионов натрия и иона кислорода O^{--} [17]. Других данных о структуре кислородных соединений этих металлов не было.

Приступая к исследованию высших окислов и перекисей, мы начали с изучения структуры перекисей стронция и бария. Эти исследования пришлось начать с разработки метода получения чистых веществ, что оказалось нелегкой задачей. Нижеследующий метод позволил, повидимому, впервые получить препараты с содержанием 99,0—99,8% BaO_2 и SrO_2 [18].

Для получения перекиси бария к водному раствору гидроксида бария прибавлялся 3%-ный раствор перекиси водорода. Осадок октогидрата перекиси бария после повторной промывки сушился в течение одного месяца над фосфорным ангидридом при комнатной температуре. Попытки обезвоживания путем нагревания в вакууме или в атмосфере кислорода приводили к значительным потерям кислорода, и лишь описанный метод дал удовлетворительный результат. Для получения гидрата перекиси бария мы пользовались аппаратом, позволяющим проводить все манипуляции в струе очищенного воздуха.

Определение плотности полученных таким путем чистых препаратов перекиси бария дало значение $5,430 \pm 0,002$ [18]. В литературе до этого было принято значение плотности BaO_2 4,958, основанное на старых измерениях Плейфера и Джауля [19]. Для перекиси стронция найдено значение плотности при 25° $4,45 \pm 0,01$ [18].

Надлежало рассмотреть следующие две возможные структуры перекиси бария:



В форме I атом кислорода связан с ионом кислорода главным образом поляризационными силами. В пользу этого взгляда говорил, казалось, тот факт, что в противоположность перекиси водорода перекись бария получается непосредственным присоединением кислорода к окиси, обладающей решеткой типа каменной соли.

Далее можно было привести аналогию с полисульфидами и полииодидами, для которых симметричная формула навряд ли применима (например CsJ_5).

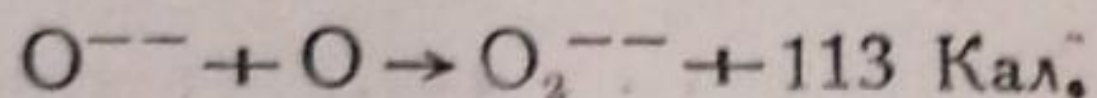
Для проверки структуры I нами были предприняты измерения рефракции перекиси и окиси бария. Полученными значениями

	Плотность	Рефракция
BaO	5,72	12,32
BaO_2	5,430	15,82

мы воспользовались для модельного вычисления прочности интересующей нас связи $\text{O}^{--}\dots\text{O}$ с тем, чтобы вычисленное значение сравнить с найденным на опыте.

Определение из термических данных прочности связи между обоими атомами кислорода в перекиси бария удается с помощью кругового процесса, указанного в принципе Бильцем и Гриммом [20] из энергий решетки BaO (694 Кал) [18] и BaO₂ (730 Кал) [18] и энергии диссоциации молекулы кислорода (118 Кал).

Таким путем было найдено



При образовании иона O₂⁻⁻ из O⁻⁻ и O выделяется, таким образом, 113 Кал. Значение это не связано с какими-нибудь специальными представлениями о характере связи между ионом и атомом кислорода.

Прочность этой связи была затем вычислена, исходя из электростатической модели (I), в которой O⁻⁻ и O трактуются как два поляризуемых шара с индуцированными диполями в центрах. В выведенном уравнении для прочности связи

$$A' = \frac{2a_1 e^2 R^2}{R^6 - 4a_1 a_2} \quad (2)$$

равновесное расстояние R было взято равным сумме радиусов иона кислорода и атома кислорода (половина расстояния между ядрами в молекуле кислорода):

$$R = 1,32 + 0,68 = 2,0 \text{ \AA.}$$

Поляризуемость атома кислорода a_1 была получена как разность между измеренными рефракциями BaO₂ и BaO $a_1 = 1,38 \cdot 10^{-24}$.

Для поляризуемости иона кислорода взято значение (из рефракции BaO) $a_2 = 3,2 \cdot 10^{-24}$.

Подставляя числовые данные и переводя на моль, мы получили:

$$A_{\text{выч}} = 78 \text{ Кал,}$$

в то время как для $A_{\text{теор}}$ выше было найдено 113 Кал.

Результат этого ориентировочного расчета не противоречил электростатической модели. Из него вытекало, что большая часть сродства между ионом кислорода и атомом кислорода в перекиси бария обусловлена электростатическими силами.

Однако проведенные совместно с С. И. Райхштейн дальнейшие расчеты системы O⁻⁻ + O, исходя из представления о гомеоплярной связи, и уточнение прежних расчетов электростатической модели привели к серьезным возражениям против структуры O⁻⁻...O. Для окончательного решения вопроса было предпринято исследование рентгеновской структуры перекиси бария и перекиси стронция, проведенное совместно с лабораторией проф. Бернала (Кембридж) [21].

Рентгенограммы перекиси бария и перекиси стронция были получены в обычной камере Дебая, пользуясь медным излучением. Под микроскопом оба вещества показали прямоугольные призмы, слегка удлиненные в одном направлении, что указывало на тетрагональную систему. Оба вещества показали сильное двойное преломление.

Эти факты, вместе с аналогичной формулой, привели к мысли, что здесь имеют место структуры типа карбида кальция [22]. Сравнения вычисленных и наблюдаемых интенсивностей, а также приблизительное

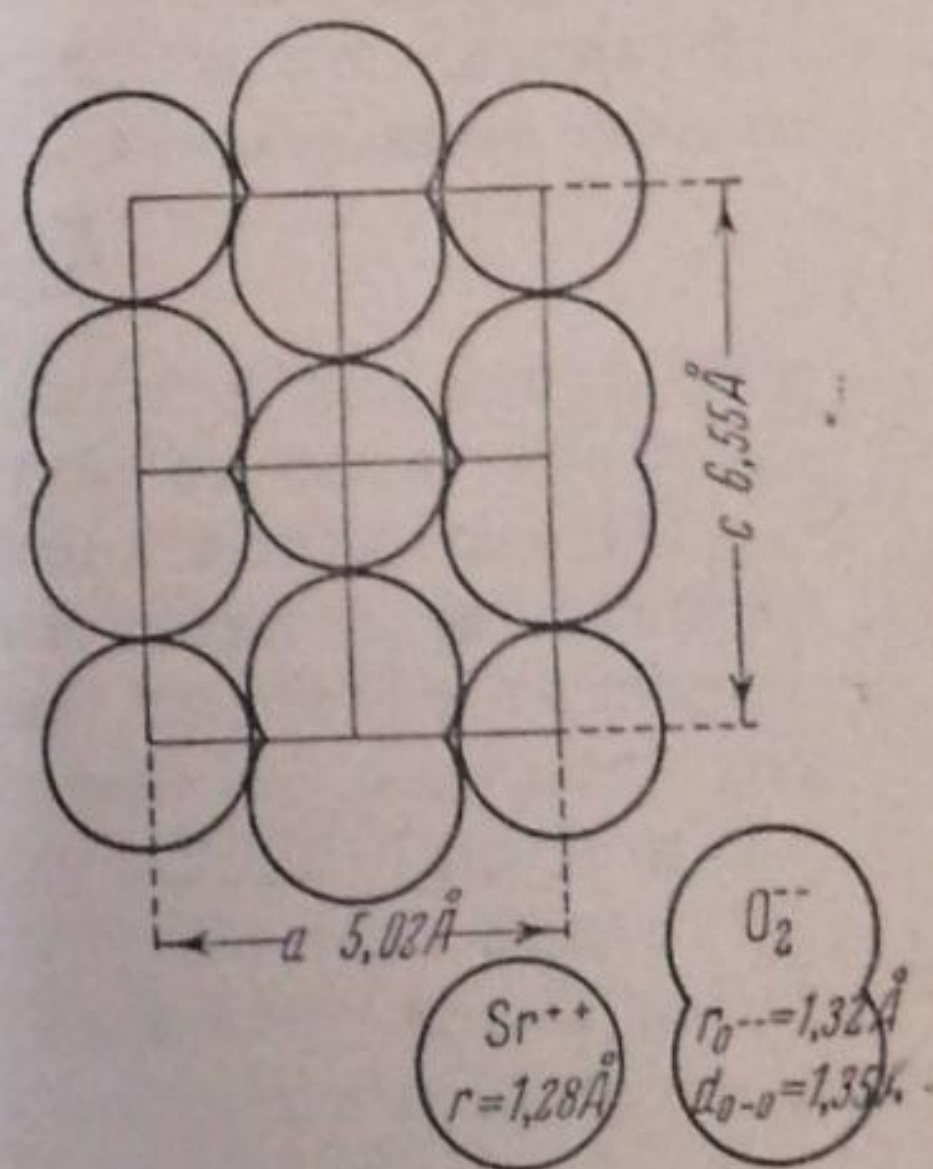


Рис. 2. Структура перекиси стронция

соответствие вычисленной из рентгеновской структуры плотности с пикнометрической плотностью подтвердили, что перекись бария и перекись стронция построены как карбид кальция. Эта структура аналогична каменной соли с тем только различием, что благодаря удлиненной форме иона O_2^{--} мы имеем не кубическую систему, а тетрагональную (рис. 2). Оба атома кислорода эквивалентны и связаны между собой одной гомеоплярной связью. Размеры элементарных ячеек составляют:

$$\begin{aligned} \text{перекись стронция} \dots a &= 5,02 \text{ \AA}; \quad c = 6,55 \text{ \AA}; \\ \text{перекись бария} \dots a &= 5,34 \text{ \AA}; \quad c = 6,77 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Расстояние между атомами кислорода в обеих структурах:

$$\begin{aligned} \text{перекись стронция} \dots d_{O-O} &= 1,35 \text{ \AA}; \\ \text{перекись бария} \dots d_{O-O} &= 1,29 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

В результате имеем для простой связи между атомами кислорода

$$d_{O-O} = 1,31 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Таким образом исследование рентгеновской структуры подтвердило формулу II, принятую ранее многими химиками.

После этих результатов мы попытались определить строение более сложного объекта, а именно — тетраоксида калия. Это желтое микрокристаллическое вещество, как известно, легко получается окислением металлического калия. Оно отличается замечательной термической устойчивостью и плавится при 380° без разложения.

Первые наши исследования исходили из измерений рефракции. На основании данных о структуре перекисей бария и стронция можно было считать, что тетраоксид калия содержит ион O_2^{--} , к которому присоединена молекула кислорода поляризационными силами. Такое представление соответствует взгляду Траубе [23]. Для проверки этой модели мы определили, исходя из аддитивности рефракции и измерений рефракции K_2O_4 и K_2O_2 , рефракцию, соответствующую третьему и четвертому атомам кислорода в тетраоксида калия. Если указанная модель верна, то для суммы рефракции этих атомов кислорода должно получиться значение приблизительно соответствующее рефракции свободной молекулы кислорода. Опыт дал для искомой рефракции третьего и четвертого атомов кислорода¹:

$$R_{K_2O_4} - R_{K_2O_2} = 17,78 - 13,59 = 4,2,$$

в то время как для молекулярного кислорода Брюль нашел значение 4,09. Результат этот не противоречил формуле Траубе.

Однако вскоре появилась работа Паулинга и Неймана, в которой, на основании магнитных измерений, авторы пришли к выводу, что это вещество содержит ион O_2^- и формула его, следовательно, KO_2 . С другой стороны, Клемм и Содоман [25] показали, что формула K_2O_4 с ионом $O_2^{--} \dots O_2$ также не противоречит данным магнитных измерений благодаря парамагнетизму молекулы кислорода. Поэтому структура тетраоксида калия не могла быть установлена только на основании магнитных измерений и измерений рефракции.

Нами было предпринято исследование рентгеновской структуры тетраоксида калия. Чистый препарат тетраоксида калия был приготовлен в нашей лаборатории С. И. Райхштейн, которая также определила его плотность. Первоначальные снимки, сделанные Е. Дятловой в Физико-химическом институте им. Карпова, не дали ясной картины, в виду слишком большой дисперсности продукта. Для получения более крупнозернистого препарата мы воспользовались методом медленной кристаллизации расплавленного продукта. Этот прием дал удовлетворительные результаты, и новое исследование рентгенов-

¹ Еще неопубликованные измерения С. И. Райхштейн.

ской структуры, проведенное В. Касаточкиным и В. Котовым [26], позволило окончательно выяснить строение тетраоксида калия. Можно было заранее предвидеть, что при наличии иона O_2^- и правильности формулы KO_2 высший окисел калия должен был бы обладать такой же структурой, как и перекись бария. Это действительно полностью подтвердилось: с помощью кривых Гелля была установлена тетрагональная решетка с центрированными гранями типа карбида кальция. Элементарная ячейка имеет размеры: $a = 5,70 \text{ \AA}$, $c = 6,72 \text{ \AA}$, $c/a = 1,178$ и содержит 4 атома калия и 8 атомов кислорода. Вычисленная из размеров ячейки плотность 2,15 хорошо согласуется с пикнометрической плотностью 2,158. Сравнение вычисленных интенсивностей линий с наблюдаемыми дало для расстояния между двумя ближайшими атомами кислорода величину

$$d_{O-O} = 1,28 \pm 0,07 \text{ \AA},$$

что мало отличается от расстояния между атомами кислорода в перекиси бария и перекиси стронция.

Найденная структура решетки тетраоксида калия вполне аналогична структуре перекиси стронция и перекиси бария и представляет собой решетку каменной соли, удлиненную в одном направлении благодаря форме иона O_2^- (рис. 3). Полученные результаты показали, что формула K_2O_4 должна быть заменена формулой KO_2 , в соответствии с взглядами Паулинга и Неймана [24]¹.

Таким образом, молекула кислорода может играть роль одновалентного отрицательного радикала подобно атому хлора.

Этот несколько неожиданный для химика результат подтверждается, как мы увидим ниже, исследованиями термоионной эмиссии и энергетическими данными, из которых явствует, что ион O_2^- является вообще наиболее устойчивым из всех ионов кислорода.

На основании наших измерений рефракции² и уже известных данных, можно установить изменения рефракции при присоединении одного и двух электронов к молекуле кислорода. Для молекулы кислорода имеем, как уже указано, $R_{O_2} = 4,09$. Из рефракции тетраоксида калия получено значение $R_{O_2^-} = 6,51$.

Наконец, из рефракции перекиси бария мы нашли ранее $R_{O_2^{--}} = 10,8$ [18]. При присоединении одного электрона к молекуле кислорода рефракция возрастает на 2,42 единицы, а при присоединении второго электрона — еще на 4,29 единицы.

После выяснения строения тетраоксида калия мы обратились к триоксиду калия. Хотя многие авторы описали методы получения и свойства этого вещества, нам все же казалось неясным, представляют ли описанные в литературе препараты действительно индивидуальное вещество или же являются механической смесью высшего и низшего окисла, соответствующей составу K_2O_3 .

Главный аргумент, приводимый в пользу существования триоксида калия, — приблизительное соответствие состава продукта, полученного путем термического распада тетраоксида калия или путем окисления металлического калия, формуле K_2O_3 — не является убедительным. Как показали наши измерения плотности и рефракции тетраоксида калия и продуктов ее термического распада, свойства так называемого триоксида калия соответствуют тому, что можно было ожидать для смеси

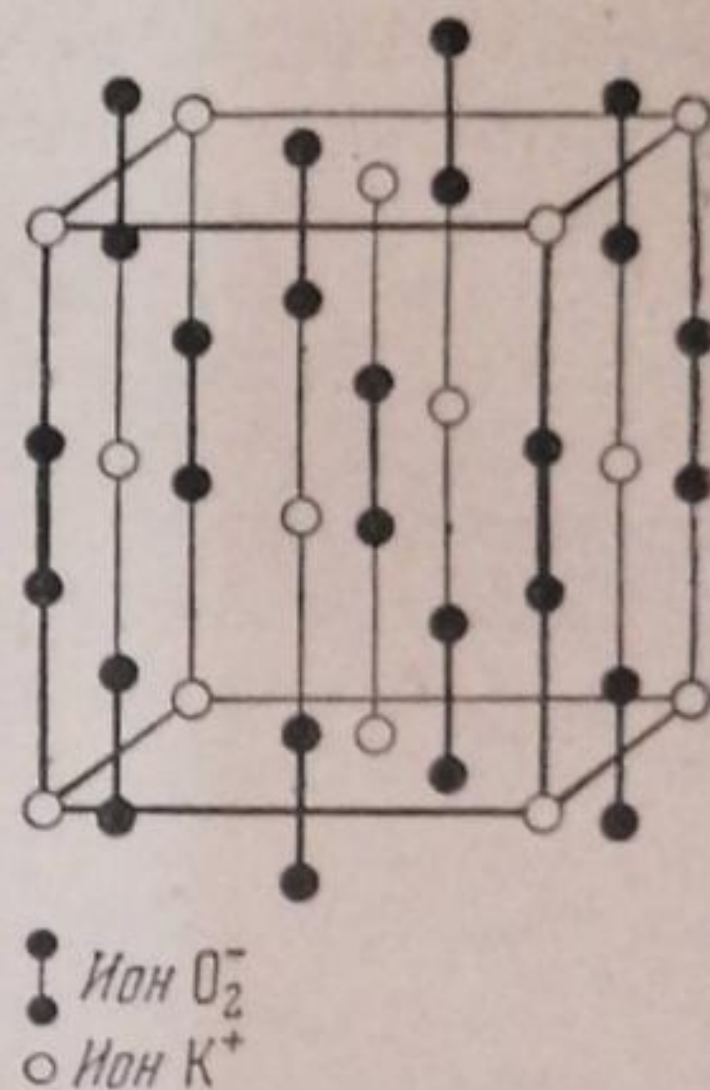
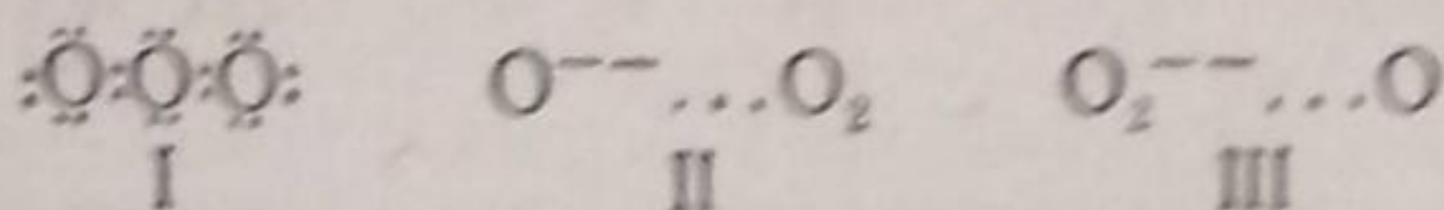


Рис. 3. Структура тетраоксида калия

¹ Недавно Гельмс и Клемм (Helms u. Klemm, Z. anorg. Chem., 241, 97, 1939) подтвердили найденную в нашей лаборатории рентгеновскую структуру тетраоксида калия. Указанные авторы установили аналогичную структуру и для тетраоксидов рубидия и цезия.

² Еще неопубликованные измерения С. И. Райхштейн.

$\text{KO}_2(\text{K}_2\text{O}_4)$ и K_2O_2 . Существование триоксида калия представлялось сомнительным и по теоретическим соображениям. Из возможных структур иона O_3^{--}



форма I отпадает, так как такой ион должен был бы быть бесцветным [24], в то время как все описанные до сих пор препараты триоксида калия были окрашены, а формы II и III, где связь осуществляется с помощью поляризационных и дисперсионных сил, навряд ли совместимы с энергетическими данными и большой прочностью K_2O_3 .

Для решения этого вопроса мы исследовали упругости диссоциации тетраоксида калия и продуктов ее термического распада до K_2O_2 [27]. С этой целью применялась аппаратура, состоящая из прибора типа весов Мак-Бена и высоковакуумной установки с двумя манометрами Мак-Леода. Аппарат этот позволял, одновременно с измерениями давления кислорода, следить по изменению веса взятой тетраоксида калия за степенью ее распада и составом твердой фазы.

Уже первые измерения кинетики термического распада тетраоксида калия до K_2O_2 при 360° и давлении 0,1 мм говорили в пользу того, что триоксид калия не является индивидуальным веществом: кривая имеет плавный ход и в точке кривой, соответствующей составу K_2O_3 , не обнаружено перегиба.

Окончательное решение вопроса дало исследование упругости диссоциации продуктов термического распада тетраоксида калия (при переходе от K_2O_4 к K_2O_2), в зависимости от состава твердой фазы.

При этих измерениях мы подходили к равновесным значениям как со стороны отщепления, так и со стороны присоединения кислорода.

При существовании триоксида калия следовало бы ожидать, что кривая зависимости упругости диссоциации от состава будет иметь ступенчатый характер, причем одна из ступеней кривой должна была бы соответствовать упругости диссоциации K_2O_3 . Однако экспериментальная кривая (рис. 4) в пределах от K_2O_4 до K_2O_2 показывает почти горизонтальный

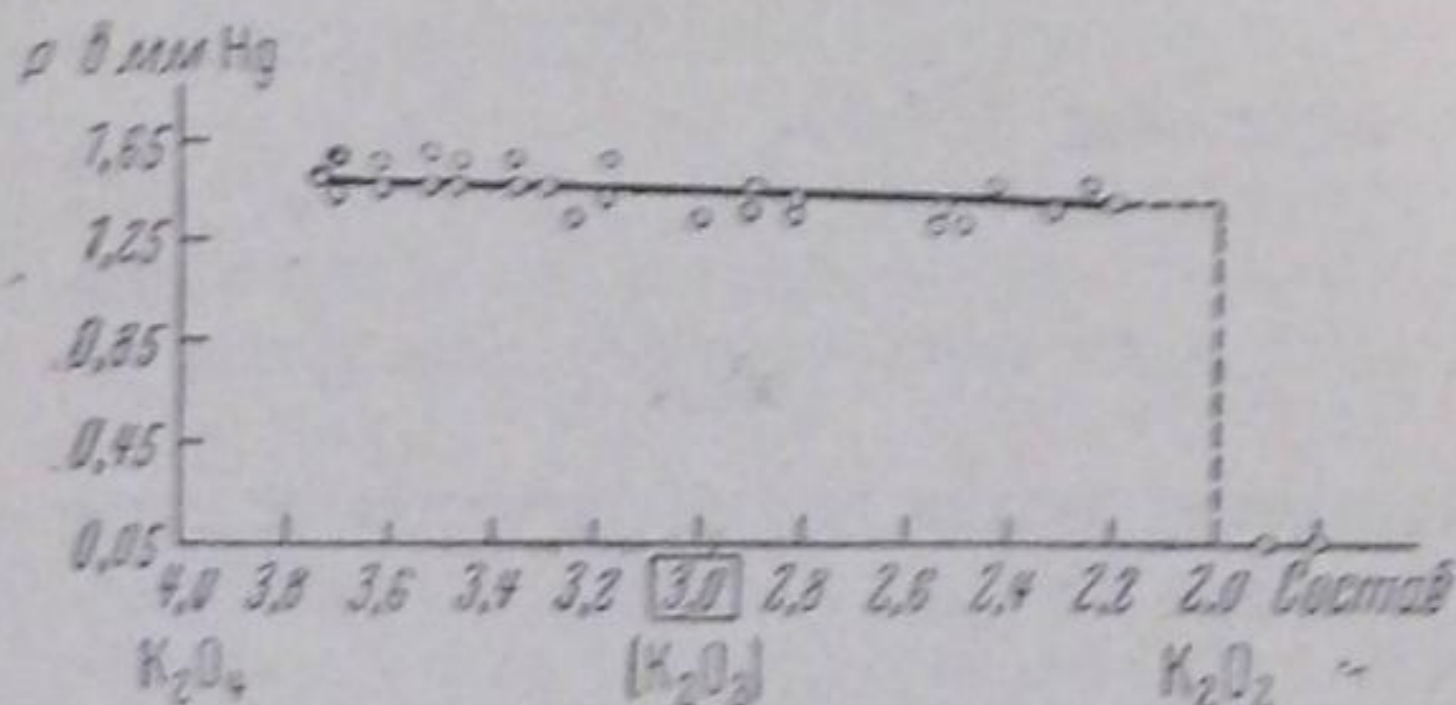


Рис. 4. Упругости диссоциации продуктов термического распада тетраоксида калия

ход и лишь при составе K_2O_2 круто снижается, образуя новую ступень. Найденная упругость разложения в пределах от K_2O_4 до $\text{K}_2\text{O}_{2,2}$ при 360° была равна 1,25—1,50 мм, в то время как для K_2O_2 она составляет только 0,05 мм.

Таким образом можно считать доказанным, что при термическом разложении тетраоксида калия в пределах от K_2O_4 до K_2O_2 никакой новой фазы, помимо перекиси калия, не образуется. Эти результаты показывают, что описанный в литературе триоксид калия не является индивидуальным веществом, а представляет смесь тетраоксида и перекиси калия.

Из полученных нами данных было далее выведено приблизительное значение важной энергетической константы молекулы кислорода, а именно — ее сродства к электрону.

Исходя из строения и параметров кристаллической решетки KO_2 , можно было вычислить энергию решетки этого вещества. Пользуясь уравнением Борна и трактуя нашу тетрагональную структуру как решетку типа каменной соли (ошибка здесь невелика, так как соотношение $c/a = 1,178$), находим для энергии решетки тетраоксида калия

$$U_{\text{KO}_2} = 170 \text{ Кал.}$$

Отсюда с помощью кругового процесса Борна имеем

$$E_{O_2} = Q_{KO_2} + S_K + J_K - U_{KO_2} = 67 + 22 + 99 - 170 = 18 \text{ Кал.}$$

Таким образом сродство молекулы кислорода к электрону составляет около +18 Кал. Оказывается, что мало известный до сих пор в химии ион O_2^- — наиболее устойчивый из всех ионов кислорода.

При опытах с термоионной эмиссией было найдено, что окись бария при 800° отдает, на ряду с электронами, и отрицательные ионы [28]. С помощью масс-спектрографа установлено, что отрицательные ионы имеют состав O_2^- .

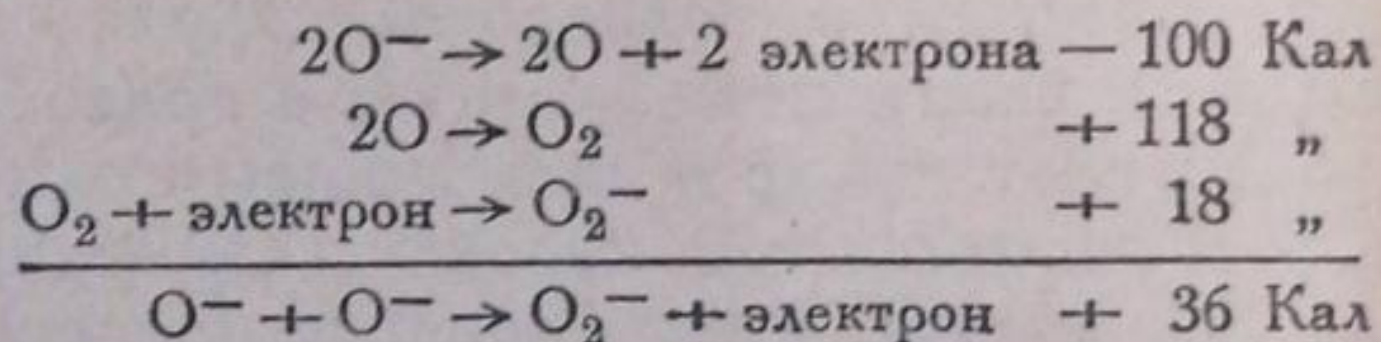
Этот факт находится в согласии со значениями сродства атома и молекулы кислорода к электрону, которые собраны в табл. 2.

Таблица 2

$O + \text{электрон} = O^-$	+ 50 Кал	(E_0)
$O^- + \text{электрон} = O^{--}$	- 218 "	(E_{0^-})
$O + 2 \text{ электрона} = O^{--}$	- 168 "	$(E_{O \rightarrow O^{--}})$
$O_2 + \text{электрон} = O_2^-$	+ 18 "	(E_{O_2})
$O_2^- + \text{электрон} = O_2^{--}$	- 176 "	$(E_{O_2^-})$
$O_2 + 2 \text{ электрона} = O_2^{--}$	- 158 "	$(E_{O_2 \rightarrow O_2^{--}})$

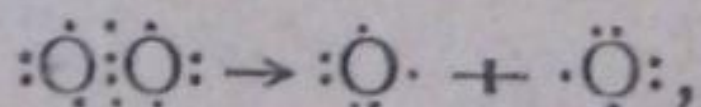
Сродство атома кислорода к электрону определил Лозье [29] из данных по электронному удару в кислороде. Значение $E_{O \rightarrow O^{--}} = -168$ Кал вычислено из энергии решетки оксидов кальция, стронция, бария [30], а значение $E_{O_2 \rightarrow O_2^{--}} = -158$ Кал мы вычислили из энергии решетки перекисей.

То, что ион кислорода O_2^- является наиболее устойчивым из всех ионов кислорода, вытекает из табл. 2 и следующих данных:



Таким образом, хотя атомные ионы O^- и являются термически устойчивыми, но их рекомбинация с образованием моль-иона O_2^- должна происходить со значительным выигрышем энергии. Эти данные объясняют также результаты опытов над термоионной эмиссией из окиси бария, которые мы упомянули выше.

Наконец, наши данные проливают новый свет и на прочность связей в молекуле кислорода. По Паулингу [31] в молекуле кислорода в Σ^3 состоянии содержится одна простая связь и две трехэлектронные связи $:\ddot{O}:\ddot{O}:$. С этой точки зрения моль-ион O_2^- построен следующим образом: $:\ddot{O}:\ddot{O}:^-$ [24] и содержит одну простую и одну трехэлектронную связь. Если исходить из того, что прочности этих связей аддитивны, что, однако, не строго (так как при этом пренебрегают взаимодействием между другими электронами), то можно определить прочности простой и трехэлектронных связей в молекуле кислорода. При диссоциации молекулы кислорода на атомы разрывается одна простая и две трехэлектронных связи, что связано с затратой в 118 Кал.



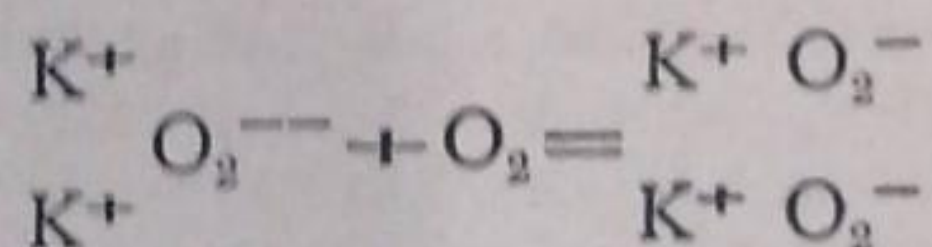
при распаде же молекулы O_2^- на атомный ион O^- и атом кислорода, согласно $:\ddot{O}:\ddot{O}:^- \rightarrow :\ddot{O}: + \cdot\ddot{O}:^-$ разрывается одна простая и одна трехэлектронная связи, что связано с затратой в 86 Кал.

Отсюда получаем для прочности трехэлектронной связи в молекуле кислорода $118 - 86 = 32$ Кал, а для прочности простой связи 54 Кал. Результат этот по порядку величины находится в согласии с данными Паулинга [31], который впервые ввел понятие трехэлектронной связи и показал, что прочность этой связи должна лежать в пределах 23—70 Кал и почти вдвое меньше прочности наиболее устойчивой связи с двумя электронами.

Таким образом трехэлектронная связь в молекуле кислорода приблизительно в два раза слабее, чем простая связь, и с точки зрения энергетических данных можно в первом приближении принять, что в молекуле кислорода атомы связаны между собой одной простой и двумя половинными связями.

Изложенные результаты представляют также интерес с точки зрения теории окисления Баха-Энглера. При изучении кинетики окисления окиси натрия кислородом Цинтль [17] наблюдал, что этот процесс даже при температуре 250° и парциальном давлении кислорода в $1/5$ атмосферы протекал чрезвычайно медленно. Очевидно, что наличие здесь большой энергии активации связано с необходимостью расщепления молекулы кислорода на атомы.

Совершенно иная скорость реакции наблюдается при окислении перекиси калия кислородом. Эта реакция идет чрезвычайно быстро и при более низких температурах. Механизм процесса заключается, по видимому, в том, что при должном положении молекулы кислорода около кристаллической решетки K_2O_2 один из двух электронов от иона O_2^{--} переходит к молекуле кислорода и получается тетраокись калия, согласно



Как мы видели ранее, отрыв одного электрона от свободного иона O_2^{--} связан с большим выигрышем энергии, а присоединение электрона к молекуле кислорода идет также с выделением примерно 18 Кал.

Мне кажется, что этот пример хорошо иллюстрирует роль молекулярного кислорода при многих окислительных процессах.

Способность молекулы кислорода легко присоединять электрон, вероятно, играет существенную роль при окислении металлов и других систем с рыхло связанными электронами.

Результаты новых исследований должны способствовать дальнейшему изучению интересных свойств молекулы кислорода, химическое поведение которого со столь замечательной интуицией обрисовал 40 лет назад А. Н. Бах.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория неорганической химии

Поступило в редакцию
5 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Traube, Ber., 26, 1893.
2. M. Traube, loc. cit; см. также Bonnhöfer, Z. physik. Chem., 119, 474, 1926.
3. Bayer u. Villiger, Ber., 33, 3387, 1900.
4. Willstätter u. Hauenstein, Ber., 42, 1839, 1909.
5. Geib u. Harteck, Ber., 65, 1551, 1932.
6. И. Казарновский, Журнал физич. химии, 1, 93, 1930.
7. London, Z. Physik., 46, 455, 1928.
8. Brühl, Ber., 28, 2866, 1895.
9. Linton a. Maas, Canad. J. Res., 7, 81, 1932.
10. Theilacker, Z. physik. Chem., B 20, 142, 1933.
11. Penney a. Sutherland, Farad. Soc., Discussion on Dipole Moments, Oxford, 1934; J. Chem. Physics, 2, 492, 1934.

12. Venkateswaran, Philos. Mag., **15**, 280, 1933.
13. Simon u. Feher, Z. Elektrochem., **41**, 290, 1935.
14. Feher, Angew. Chem. от 4/XII 1937 г. (краткий реферат).
15. Rendall, Proc. Roy. Soc., **A 159**, 83, 1937.
16. Haase, Z. Kristallogr., **65**, 509, 1927.
17. Zintl u. Baumbach, Z. anorg. u. allg. Chem., **198**, 88, 1931.
18. С. Райхштейн и И. Казарновский, Журнал физич. химии, **3**, 83, 1932.
19. Landolt-Börnstein, 1923.
20. Biltz u. Grimm, Z. anorg. u. allg. Chem., **145**, 63, 1925.
21. Bernal, Djalowa, Kasarnowsky, Reichstein, Ward, Z. Kristallogr., **92**, 344, 1935.
22. V. Stackelberg, Z. physik. Chem., **B 9**, 437, 1930.
23. W. Traube, Ber., **49**, 1673, 1916.
24. Neuman, J. Chem. Phys., **2**, 31, 1934.
25. Klemm u. Sodomann Z. anorg. u. allg. chem., **225**, 273, 1935.
26. В. Касаточкин и В. Котов, Журнал физич. химии, **8**, 620, 1936; J. Chem. Phys., **4**, 458, 1936.
27. С. Райхштейн и И. Казарновский, Журнал физич. химии, **11**, 743, 1938.
28. Barton, Phys. Rev., **26**, 360, 1925.
29. Lozier, Phys. Rev., **45**, 752, 1934.
30. Sherman, Chem. Rev., **11**, 93, 1932.
31. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3225, 1931.