

АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА УГЛЕ

Е. Кучинский, Р. Бурштейн и А. Фрумкин

В настоящей работе предполагается, в свете новых опытных данных, подвести некоторый итог исследованиям по адсорбции электролитов на угле, проводившимся в нашей лаборатории в течение ряда лет. Мы не будем, однако, касаться вопроса об электрокинетическом поведении угля, который будет освещен в другой публикации.

В предыдущих работах нашей лаборатории было развито представление, согласно которому явления адсорбции электролитов на угле определяются процессом возникновения скачка потенциала на границе между углем и раствором и емкостью двойного слоя. Величина скачка потенциала, в свою очередь, зависит в обычных условиях от наличия на поверхности угля электрохимически активных хемосорбированных газов [1].

Если на поверхности угля присутствует адсорбированный при низких температурах кислород, уголь заряжается положительно и притягивает из раствора анионы (положительный кислородный уголь). Величина кислородного потенциала угля может быть повышена озоном или введением в уголь платины, или может быть снижена, если адсорбированный кислород уголь поместить в водород. При комнатной температуре в отсутствие катализаторов при этом, однако, происходит лишь частичное снижение положительного заряда. При прокаливании угля в атмосфере водорода¹ или еще лучше при действии водорода на уголь, в который были введены небольшие количества платины, получается отрицательный водородный уголь. В этом случае электрохимически активным является водород; такой уголь в водных растворах заряжается отрицательно, посылая в раствор ионы водорода и притягивая катионы. Более слабый отрицательный заряд может быть сообщен платинированному углю действием окиси углерода вместо водорода. Опытами Левиной, Фрумкина и Лунева [1] было доказано, что механизм действия платины в платинированном угле электрохимический: в атмосфере водорода платина образует локальные катоды, которые навязывают свой потенциал всей поверхности угля, хотя покрывают только ее ничтожную часть. Те же самые эффекты могут быть получены при чисто механическом соприкосновении угля с платиной. Еще раньше было показано, что с помощью смесей $H_2 + O_2$ или используя угли с очень малыми содержаниями платины, можно реализовать непрерывный переход от положительных кислородных к отрицательным водородным углям.

При обезгаживании угля продолжительным прокаливанием в вакууме поверхность угля очищается от адсорбированных газов и такой уголь при

¹ Мы пользуемся этим случаем, чтобы исправить неправильное указание в работе Бах и Зимина, Acta Physicochimica, 7, 451, 1937, согласно которому кислородная обкладка угля не восстанавливается и при прокаливании в водороде. Сохранение положительного заряда угля после прокаливании в водороде в этой работе было вызвано, по видимому, недостаточной герметичностью аппаратуры, не исключавшей возможность проникновения следов кислорода после прокаливании.

соприкосновении с разбавленными растворами электролитов почти не обнаруживает адсорбционных эффектов; однако, как показали наиболее тщательные опыты Бурштейн [1], обезгаживание угля не удается никогда довести до конца и на поверхности его сохраняются следы, хотя и очень небольшие, водорода, возобновляющиеся за счет водорода, входящего всегда в состав активированного угля. Упомянем еще, что как для кислородного, так и в особенности для водородного угля было экспериментально доказано, что зарядание поверхности угля при адсорбции электролитов действительно сопровождается потреблением соответствующих электрохимически активных газов.

Поскольку адсорбция электролитов с точки зрения электрохимической теории связана с образованием двойного слоя, то адсорбированное количество должно изменяться по линейному закону и при изменении потенциала угольного электрода. Такое соотношение является, однако, лишь первым приближением, так как оно предполагает постоянство емкости двойного слоя. Изменение потенциала может быть осуществлено двумя путями: поляризацией электрода при неизменном составе электролита или изменением рН раствора в присутствии определенного электрохимически активного газа. В последнем случае, как это следует из вышесказанного, должно иметь место линейное соотношение между адсорбированным количеством и логарифмом концентрации ионов водорода. Этот вывод был полностью подтвержден для случая адсорбции катионов на водородном угле в интервале от $\text{pH}=1,5$ до $\text{pH}=13,5$ [2]. Для кислородного положительного угля линейное соотношение оказалось применимым в интервале рН от 2,5—3,0 до 8,8. При более низких рН адсорбция кислоты больше, чем это следовало бы ожидать на основании линейного соотношения.

В простую электрохимическую схему, охватывающую большое количество опытного материала, необходимо внести два дополнения. Во-первых, в ряде случаев наряду с чисто электростатической адсорбцией ионов, сопровождающей образование двойного слоя, нужно учесть и специфическую адсорбцию ионов, и в особенности анионов. С этим связан, например, ряд адсорбционных явлений, наблюдающихся в не слишком разбавленных растворах кислот. Во-вторых, положительный кислородный уголь получается только при адсорбции кислорода на поверхности угля при низких температурах, например при соприкосновении с атмосферой при комнатной температуре после активации в CO_2 , как это было открыто Бартеллем и Миллером [3].

Если взаимодействие угля с кислородом происходит при $300\text{--}400^\circ$, то кислород связывается, как это показали впервые Кройт и де Кадт [4] и независимо от них Дубинин [4], в иной форме и в гораздо больших количествах. Полученный таким образом уголь (отрицательный кислородный уголь) при соприкосновении с водными растворами заряжается отрицательно, посылая в раствор ионы водорода, и адсорбирует катионы, т. е. ведет себя так, как будто бы на его поверхности образовались кислые, например карбоксильные, группы. Возможно, однако, и несколько иное объяснение адсорбционного поведения отрицательного кислородного угля.

Если учесть, что связь между углеродом и адсорбированным кислородом имеет дипольный момент, причем кислород является отрицательным концом диполя, то появление пленки окисла должно сместить нулевую точку адсорбции ионов в сторону более положительных потенциалов, и при определенных степенях окисления можно будет наблюдать переход от адсорбции анионов к адсорбции катионов. Скачок потенциала уголь-раствор, вызванный адсорбцией ионов, меняет свой знак при неизменном постоянном общем потенциале, вследствие появления значительной разности потенциалов, вызванной окисной пленкой. Такое представление было впервые предложено для объяснения совершенно аналогичных

явлений, наблюдаемых Фрумкиным и Шлыгиным [5] при изучении адсорбции на мелкодисперсной платине при появлении окисной пленки; для объяснения поведения отрицательного кислородного угля она была выдвинута Фервеем и де Буром [6]. Аналогичные явления наблюдаются, по видимому, и при адсорбции на серебре [7]. При истолковании поведения этих углей нужно иметь в виду, что в отличие от поверхности положительного кислородного и отрицательного водородного углей поверхность угля Кройта и де Кадта в электрическом смысле неоднородна, что вытекает из возможности одновременной адсорбции катионов и анионов на этих углях [4]. Отрицательный кислородный уголь является устойчивой формой, в которую постепенно переходит положительный уголь и при комнатной температуре, в особенности в щелочных растворах [8]; при повышенных температурах этот процесс идет, конечно, еще гораздо быстрее.

При изучении адсорбционного поведения положительного угля для получения возможно простых и воспроизводимых результатов необходимо поэтому, чтобы адсорбция кислорода происходила при комнатной температуре незадолго до использования его в качестве адсорбента. Техника получения положительного угля, основанная на высокотемпературной активации углекислотой с охлаждением в атмосфере этого газа, была разработана, как известно, впервые Бартеллем и Миллером [3] и несколько усовершенствована в нашей лаборатории. К сожалению, до сих пор в некоторых работах, например, Кинга и его сотрудников [9], этот опыт не используется в достаточной степени. При активации кислородом, которой пользуется Кинг, во время охлаждения угля не могут не возникнуть в некотором количестве отрицательные группы, и поведение углей, полученных таким образом, менее воспроизводимо, чем поведение чистых положительных углей. Этим объясняется, вероятно, почему Беннистер и Кинг не могли обнаружить параллелизма между электрокинетическим и адсорбционным поведением угля, хорошо установленного работами других авторов.

В противоположность развитой здесь „электрохимической“ точке зрения, Шиловым и его учениками была развита „химическая“ теория адсорбции электролитов на угле [10]. Теория эта исходит из представления об образовании трех поверхностных окислов *A*, *B* и *C*, отвечающих различным валентным схемам, из коих первые два имеют основной, а третий кислый характер.

Присутствие окисла *A*, который не распадается при 1000° , должно объяснить небольшую остаточную адсорбцию кислоты, которая наблюдается по Шилову и Чмутову и на обезгаженном угле. Этот результат противоречит опытным данным нашей лаборатории и был уже подробно разобран в одной из предыдущих работ, так что мы не будем сейчас возвращаться к этому вопросу. Окисел *C* соответствует отрицательному кислородному углю Кройта и де Кадта, о котором уже говорилось выше; в конце этой статьи мы еще коснемся механизма адсорбции на этих углях в связи с новыми опытными данными. Остановимся сейчас несколько подробнее на объяснении адсорбционных явлений на обычном положительном угле наличием окисла *B*, причем чрезвычайно существенно четко сформулировать количественное различие между выводами „электрохимической“ и „химической“ теорий. Последняя трактует процесс адсорбции кислоты как процесс поверхностного солеобразования гидроксильных групп гидратированного окисла. Если мы рассмотрим с этой точки зрения зависимость адсорбции кислоты от концентрации кислоты или рН раствора, то выводы будут очень сильно зависеть от дополнительных предположений о природе поверхностных соединений.

Очевидно, что им нельзя приписать свойства индивидуальных несмешивающихся фаз, ибо в этом случае, например при уменьшении рН,

адсорбция кислоты при некотором рН скачком переходила бы от нулевого значения к максимальному. Развивая идеи химической теории, Лепинь и Страхова [11] принимают, что к адсорбированным группам применим обычный закон действия масс. Если мы обозначим через a_s адсорбцию кислоты при некотором значении $[H^+]$, через $(a_s)_{\max}$ — максимально возможное значение адсорбции кислоты, при котором процесс солеобразования доходит до конца, то, как показывает элементарный расчет, при концентрации аниона $[A]$, предполагая применимость закона действия масс, имеет место соотношение

$$\frac{a_s}{(a_s)_{\max}} = \frac{[H^+][A]}{K_1 + [H^+][A]} = \frac{[A]}{K_2[OH'] + [A]} \quad (1)$$

Если $[H^+] = \frac{K_1}{[A]}$, то $a_s = 0,5 (a_s)_{\max}$; при значении $[H^+]$ в десять раз меньшем $a_s = 0,09 (a_s)_{\max}$, а при значении $[H^+]$ в десять раз большем $a_s = 0,91 (a_s)_{\max}$. Таким образом при уменьшении рН по уравнению (1) возрастание адсорбции кислоты от очень малых значений до практически максимальных должно происходить в сравнительно узком интервале рН порядка двух единиц, что совершенно противоречит всему опытному материалу по адсорбции кислот на угле¹.

Вывод уравнения (1) предполагает, что каждая поверхностная группа С—ОН реагирует независимо от остальных. Лучшее согласие можно получить, если предположить, что константа диссоциации поверхностных С—ОН групп уменьшается по мере увеличения числа диссоциирующих групп вследствие влияния соседних зарядов поверхности на процесс диссоциации. В этом случае интервалы значений рН, в котором можно наблюдать изменение адсорбции, растянутся. Такого рода адсорбционные изотермы наблюдаются, например, при адсорбции щелочей многими природными силикатами и в некотором интервале рН в этих случаях получается линейная зависимость между адсорбированным количеством и логарифмом концентраций ионов водорода, вместо лэнгмюровской изотермы, выражаемой уравнением (1). Переход от лэнгмюровской изотермы к логарифмическому соотношению является необходимым следствием учета снижения работы адсорбции по мере заполнения поверхности. Таким образом при некоторых дополнительных предположениях и „химическая“ теория может привести в ограниченном интервале концентраций к тем же соотношениям между адсорбцией и рН, что и электрохимическая теория.

Аналогично можно разобрать и вопрос о зависимости адсорбции от потенциала при постоянном рН и в этом случае количественный

¹ Если Лепинь и Страхова тем не менее приходят к выводу о применимости закона действия масс к адсорбции кислот на угле, то это связано с особенностями выбранного ими способа проверки. Они исходят из нейтрального раствора КСl, который при адсорбции HCl углем подщелачивается. В этом случае, очевидно, a_s пропорционально равновесной концентрации OH', возникающей в растворе, и так как $\frac{a_s}{(a_s)_{\max}} \ll 1$, то уравнение (1) сводится к соотношению

$$(a_s)^2 = \text{const } [Cl'] \quad (2)$$

Такое соотношение между адсорбированным количеством ионов и общей концентрацией раствора может получиться в ограниченном интервале концентрации, в котором производились опыты, за счет изменения степени диффузности двойного слоя. В опытах Петрова, Бурштейн и Киселевой, Acta Physicochimica, 11, 59, 1939, была исследована для случая водородного угля зависимость между адсорбцией катиона и концентрацией соли в более широком интервале концентраций. Как видно из их данных, только в небольшой части исследованной области результаты могут быть уложены в соотношении типа уравнения (2), в общем же они довольно хорошо отвечают выводам из теории двойного слоя, подтверждая электрохимический механизм адсорбции.

характер результатов, которые получаются из химической теории, очень сильно зависит от уравнения состояния, приписываемого слою гидроксильных групп на поверхности, и при определенных допущениях (отталкивательные силы, неоднородность поверхности) можно получить линейную зависимость между адсорбированным количеством и потенциалом и на основе химической теории. Различие между выводами химической и электрохимической теорий заключается, однако, в том, что с точки зрения химической теории эта линейная зависимость между адсорбцией и потенциалом может наблюдаться только в некотором ограниченном интервале изменения рН или потенциала, а именно до тех пор, пока не достигаются значения адсорбции, близкие к максимальной.

В электрохимической теории это ограничение не имеет места. Имеется, однако, другое, гораздо более существенное различие. С точки зрения электрохимической теории область, в которой происходит адсорбция анионов, т. е. поверхность несет положительный заряд, должна непрерывно переходить при изменении заряда через нулевую точку в область адсорбции катионов, соответствующей отрицательному заряду поверхности, причем адсорбция катионов и анионов не перекрывается, если, конечно, они не обладают специфической адсорбируемостью. Такой непрерывный переход уже был реализован, как это указывалось выше в опытах со слабо платинированными углями и со смесями $H_2 + O_2$, причем последний вывод подтвердился; однако, потенциал поверхности угля при этом не мог быть измерен. С точки зрения же химической теории между адсорбцией анионов на положительном угле и катионов на отрицательном водородном нет никакой связи.

Вопрос о механизме адсорбции на отрицательном водородном угле вообще не получил достаточного освещения с точки зрения „химической“ теории, если не считать нескольких упоминаний о возможном участии в этом процессе поверхностных гидридов угля или платины (для случая платинированного угля)¹.

Для окончательного выяснения механизма адсорбции электролитов на угле поэтому чрезвычайно существенно количественно изучить переход от адсорбции анионов к адсорбции катионов при изменении потенциала угля. Такой переход практически не может быть, однако, осуществлен, если исходить из положительного кислородного или отрицательного водородного угля и изменять рН раствора. Действительно, нулевая точка адсорбции положительного угля, как показывает опыт, лежит в области высоких рН, при которых адсорбционное поведение положительного угля осложняется необратимым процессом появления отрицательных кислородных групп, нулевая же точка водородного угля лежит вблизи $pH=0$, т. е. в области, в которой уже сильно сказывается специфическая адсорбция анионов. Поэтому для решения поставленной проблемы необходимо было избрать иной способ изменения потенциала угля, а именно поляризацией его в растворе определенного состава. Этот способ был уже с успехом использован для изучения механизма адсорбции платиновым электродом [5]. Для того чтобы использовать его в случае угольного электрода, нужно было в первую очередь решить задачу изготовления электродов из активированного угля, обладающих одновременно достаточной пористостью, механической прочностью и электропроводностью.

¹ Мы здесь не будем останавливаться на дальнейших усовершенствованиях, которые можно было бы ввести в химическую теорию, допуская одновременное существование на поверхности угля окислов и гидридов и взаимное влияние соответствующих адсорбционных процессов. Таким путем можно было бы, конечно, еще более сгладить различия между обоими представлениями, но получающаяся картина была бы чрезвычайно далека от того, что обычно подразумевают под „химическим“ механизмом адсорбции электролитов на угле.

Экспериментальная методика

Приготовление угольных электродов. Приготовление электродов из безвольного активированного угля представляет значительные трудности. Попытка приготовить такой уголь путем прессования сахарного активированного угля привела к отрицательному результату¹.

В одной из работ нашей лаборатории был описан метод получения безвольного угля из бакелита, идея которого была предложена А. М. Моносоном. Этот метод оказался очень удобным для получения угольных электродов. В процессе конденсации перегнанных фенола и формальдегида получается жидкая смола. Для перевода ее в твердое тело бакелит применяется в качестве катализатора HCl.

Жидкая смола втягивалась в тонкие стеклянные трубки ($d = 3$ мм), смоченные соляной кислотой, которые затем прогревались при 120° в течение нескольких часов. При этом получаются твердые бакелитовые палочки. Последние сжигались при 500° C. Меняя температуру сжигания бакелита и доступ воздуха к нему, можно получить угли различной пористости. После сжигания уголь активировался в токе CO_2 при 900° C до 35—45% обгара и перед опытом прокаливался в атмосфере водорода. Полученные таким образом угли имеют прочный скелет и могут быть использованы в качестве электродов.

Метод измерения. Исследование зависимости между потенциалом угольного

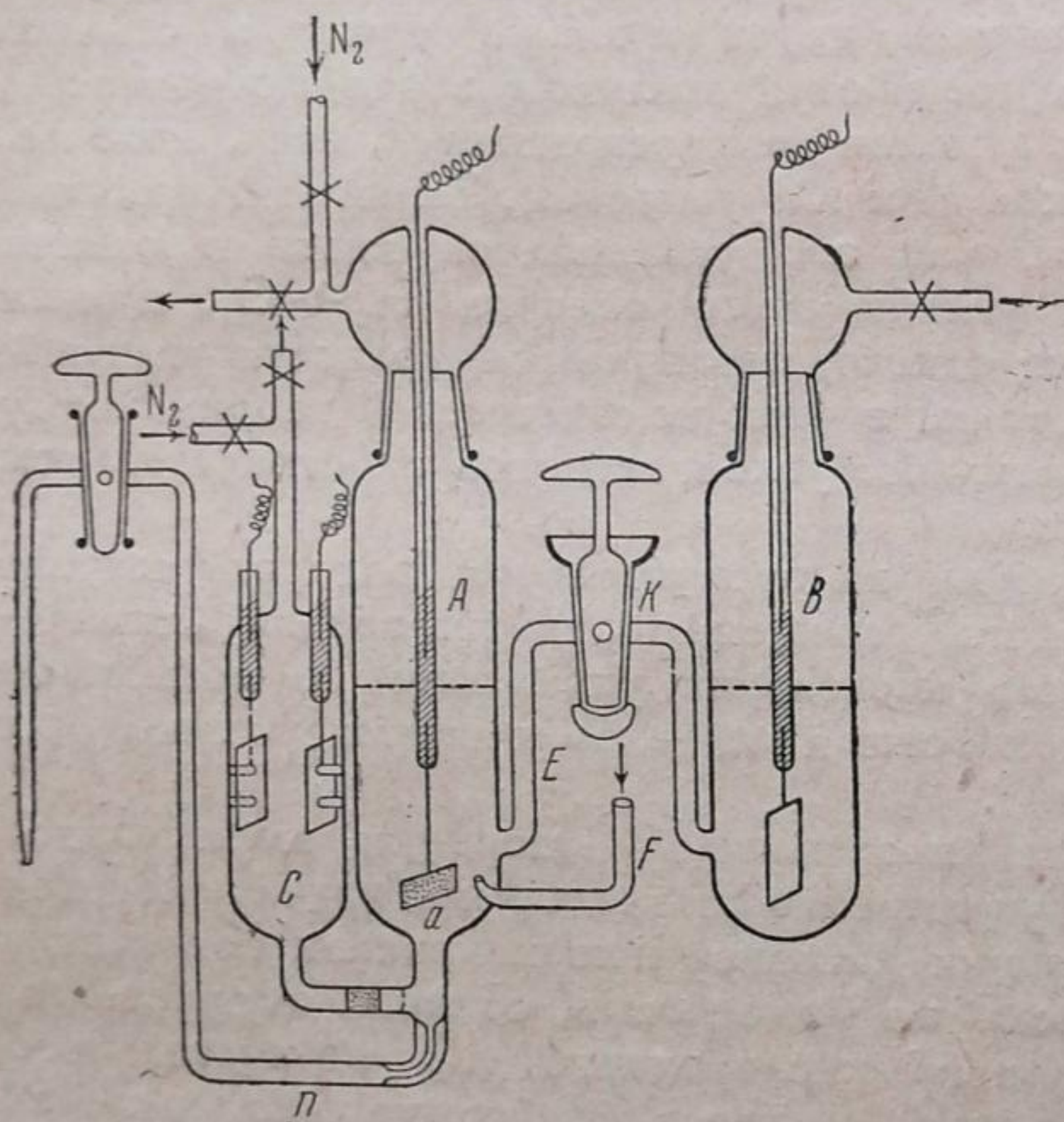


Рис. 1

электрод и количеством адсорбированного на нем электролита производилось в приборе, изображенном на рис. 1. Угольный электрод *a* помещался в сосуд *A*. В сосуде *B* находился вспомогательный платиновый электрод, а в сосуде *C* производилось измерение электропроводности раствора. Между сосудами *A* и *C* был впаён стеклянный фильтр. Сосуд *A* отделялся от сосуда *B* краном *K*, который был смочен электролитом. Через трубку *F* производилось насыщение раствора газом H_2 , O_2 или N_2 . После заполнения сифона *D*, который соединял жидкость в *A* с электродом сравнения, и трубки *E* в сосуд *A* наливалося 7 см^3 исследуемого раствора и измерялась его электропроводность. Для этой цели часть раствора из сосуда *A* давлением газа переводилась в сосуд *C* и после измерения электропроводности возвращалась обратно в сосуд *A*.

В этот раствор погружался предварительно взвешенный угольный электрод, укрепленный на золотой или платиновой проволоке. Материал проволоки не оказывал влияния на результат измерения. Опыты производились с угольками весом в $0,1-0,05$ г. Для достижения кислородного потенциала и установления адсорбционного равновесия угольный электрод оставлялся на сутки в растворе электролита в атмосфере кислорода при адсорбции из растворов H_2SO_4 . При адсорбции из KOH и Na_2SO_4 , уголь оставлялся на сутки в атмосфере N_2 во избежание образования кислых окислов, после чего пропускался кислород в течение 1—2 часов. Этого обычно было достаточно для установления кислородного потенциала. Весь прибор помещался в термостат с температурой 25° C.

Изменение потенциала электрода производилось поляризацией его в атмосфере N_2 силой тока $I = 5 \cdot 10^{-4}$ А или пропусканием газа (водорода либо кислорода). Для того чтобы за время, нужное для измерения электропроводности, потенциал не успел заметно сместиться, сила тока уменьшалась на период измерения до $2 \cdot 10^{-4}$ А. При такой силе тока потенциал практически не менялся. После измерения электропроводности сила тока снова увеличивалась до прежнего значения. Для получения равновесных значений был применен метод, который будет описан ниже.

При полном выключении тока поляризации потенциал смещался в обратную сторону, причем величина этого смещения зависит от состава раствора. Так например, уголь был

¹ Приготовление угольных электродов из сахарного угля производилось следующим образом: к порошку сахарного угля прибавлялся сахарный сироп в качестве цементирующего вещества, затем уголь спрессовывался и активировался. При этом получались электроды либо недостаточно прочные, которые легко разрушались, либо с прочным скелетом, но мало активные.

отполяризован катодно до значения потенциала водородного электрода в данном растворе. Затем ток был выключен и за 40 час. потенциал в $6 N H_2SO_4$ стал более положительным на 0,15, в $1 N H_2SO_4$ на 0,23; в $1 N KOH$ на 0,4.

Количество адсорбированного на угле электролита при различных потенциалах определялось из электропроводности исходного раствора и электропроводностей раствора при соответствующих значениях потенциала. Следует отметить, что в тех опытах, где потенциал менялся поляризацией, изменение электропроводности происходило отчасти за счет переноса ионов. Для учета этого фактора производился аналогичный опыт с гладким платиновым электродом, который помещался вместо угольного электрода в сосуд *A*. В этом случае изменение концентрации раствора было вызвано только переносом ионов, так как адсорбция на гладком платиновом электроде практически равна нулю. Эти данные позволяли, при вычислении количества адсорбированного на угле электролита, вводить поправку на изменение концентрации в сосуде *A*, вызванное переносом при том же пропущенном количестве электричества.

На изменение электропроводности раствора могло бы также сказаться образование углекислоты. Однако в условиях наших опытов это явление не имело места, так как опыты производились при пропускании через раствор азота. Отсутствие выделения углекислоты также подтверждается адсорбционными кривыми, которые имеют обратимый характер как в кислоте, так и в щелочи. Наличие же углекислоты должно привести к необратимости процесса, что сказалось бы сильно в опытах со щелочными растворами.

При длительном проведении опыта в приборе, изображенном на рис. 1, заметно сказывалось явление электроосмоса. Стенки закрытого крана в этом случае являлись как бы тонким капилляром. Электроосмос вдоль стенок крана приводил к изменению объема раствора в адсорбционном сосуде. Для того чтобы избежать это явление, кран *K* оставался открытым во время поляризации электрода и закрывался лишь на период измерения электропроводности. Диаметр отверстия во втулке крана был равен 0,25 мм. Для того чтобы проверить, не происходит ли при открытом кране заметной диффузии жидкости из одного сосуда в другой, что могло бы сказаться на измеряемом эффекте адсорбции, в сосуд *A* в слепом опыте наливался раствор с концентрацией на 50% меньшей, чем в сосуд *B*. Прибор оставался на 20 час. с открытым краном. Концентрация раствора в сосуде *A*, измеренная до и после этого опыта, осталась неизменной.

Для того чтобы проводить опыты без учета изменения концентрации, вызванного переносом ионов, а также освободиться от явления электроосмоса, служил прибор, изображенный на рис. 2. Этот прибор отличался от прибора, описанного выше, тем, что сосуд *B* был заменен трубкой *L*, которая помещалась в сосуд *A*. В этой трубке находился вспомогательный платиновый электрод, который слегка платинировался. Весь объем жидкости, который содержался в *L* во время поляризации, составлял около $0,03 \text{ см}^3$. Так как при катодной поляризации угля на аноде в трубке *L* выделяется O_2 , то для удаления его через раствор в *L* непрерывно пропускался H_2 , который частью сжигал O_2 на платиновом электроде, частью увлекал с собой.

Опыты в этом приборе проводились следующим образом. После достижения некоторого желаемого потенциала ток поляризации выключался и для удаления остатков кислорода через раствор в *L* некоторое время пропускался водород. Затем жидкость выдавливалась газом из *L* в *A*. Эта операция повторялась 3—4 раза, чем и устранялось влияние переноса на изменение концентрации раствора. Прибор, изображенный на рис. 2, удобен для снятия адсорбционных кривых. Кривые зарядения (см. ниже) снимать в этом приборе менее удобно вследствие возможного деполяризующего действия кислорода, образующегося в трубке *L*.

При изменении потенциала газом H_2 или O_2 опыты производились с платинированным углем ($0,20\% Pt$). Наблюдалось изменение потенциала во времени при действии H_2 на кислородный уголь и O_2 на водородный и соответствующее изменение электропроводности раствора. В этом случае изменение электропроводности раствора связано

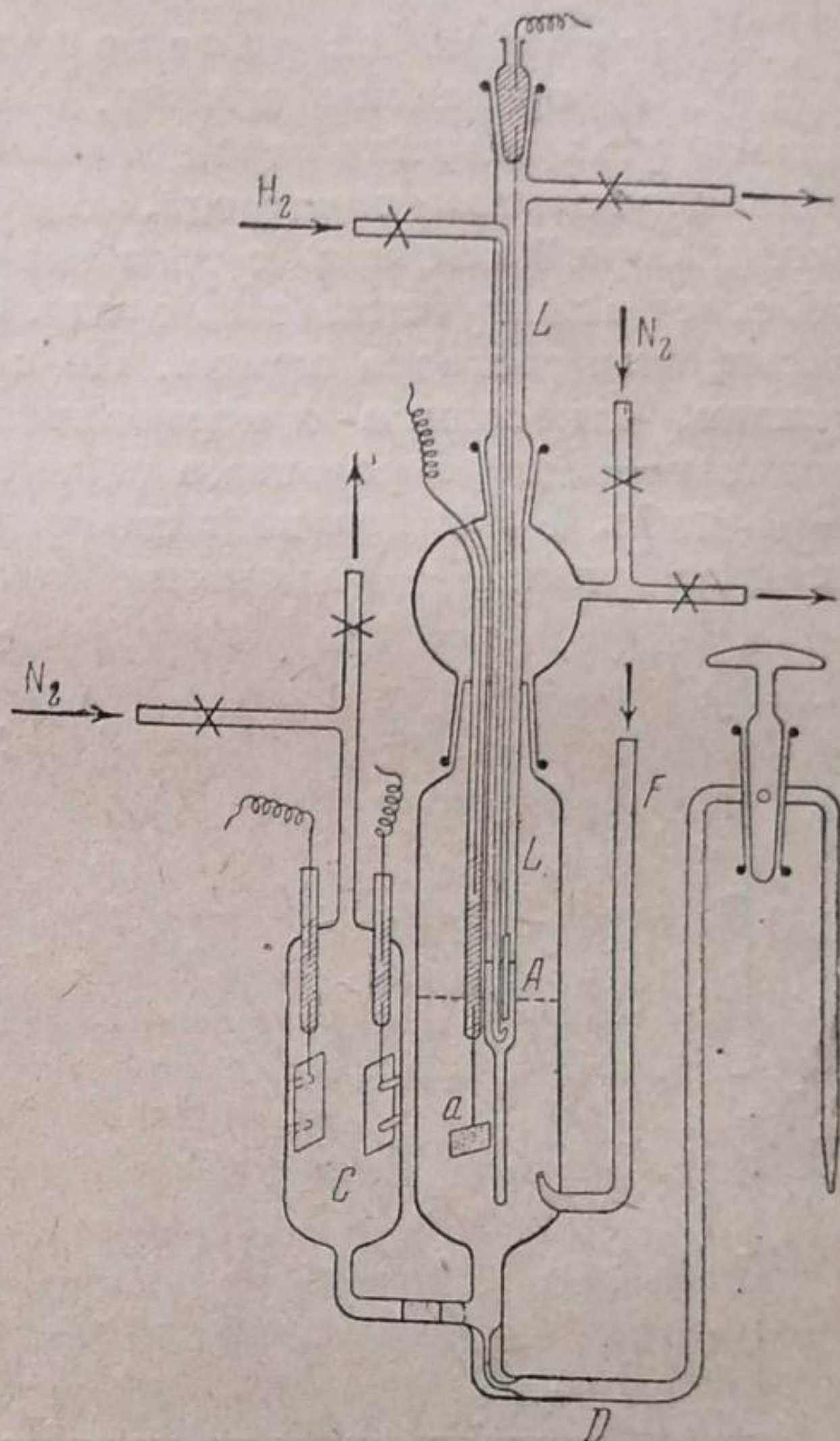


Рис. 2 —

только с изменением количества адсорбированного на поверхности угля электролита. Для того чтобы во время измерения электропроводности не произошло заметного смещения потенциала, через раствор пропускался в это время азот.

Все значения потенциалов ϕ даны по отношению к нормальному водородному электроду. Адсорбированные количества электролита выражены в миллиэквивалентах на грамм угля.

При проведении адсорбционных опытов как в кислоте, так и в щелочи, ход кривой, выражающей зависимость между адсорбцией и потенциалом, всегда воспроизводился. Абсолютные же количества адсорбированного электролита на различных углях, активированных даже в одно и то же время, отличались на 5—10%.

Результаты измерений

Адсорбция из растворов $0,01 N H_2SO_4$. В табл. 1 и на рис. 3 (кривая 1) приведены данные, выражающие зависимость между потенциалом угля и количеством адсорбированных ионов SO_4^{2-} на активированном угольном электроде. В этом опыте потенциал угля изменялся поляризацией, начиная от того значения потенциала, который уголь приобретает в присутствии кислорода. Сама поляризация производилась после насыщения раствора азотом. По оси абсцисс отложены значения потенциалов, отнесенные к нормальному водородному электроду, а по оси ординат — адсорбированные количества H_2SO_4 .

В табл. 1 и в дальнейшем введены следующие обозначения: ϕ — потенциал угля; Γ — количество адсорбированных ионов SO_4^{2-} в миллиэквивалентах на 1 г угля; A — количество электричества, которое идет на смещение потенциала электрода, в кулонах на 1 г угля.

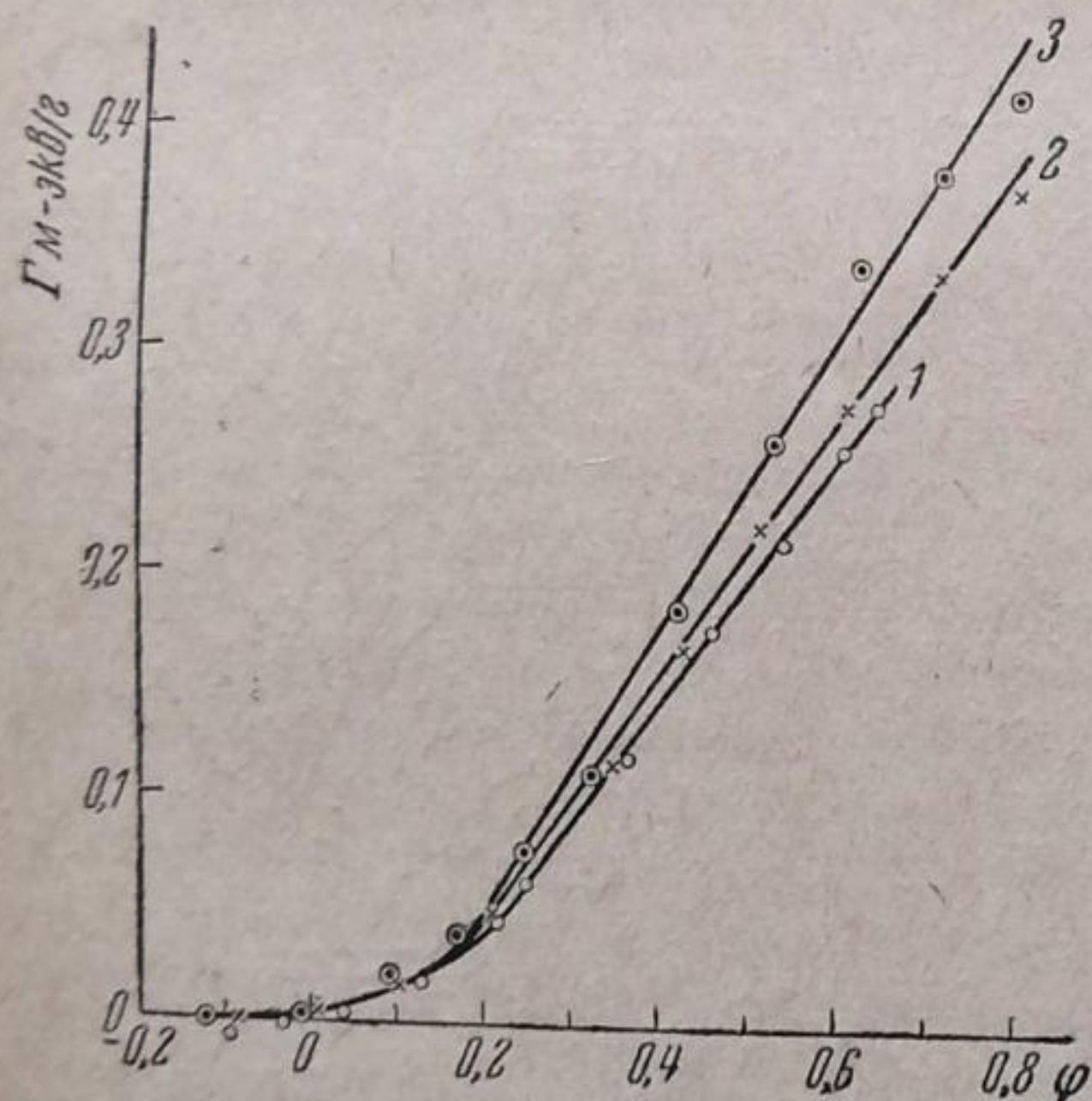


Рис. 3. Адсорбция кислоты из $0,01 N H_2SO_4$. 1 — изменение потенциала неплатинированного угля током; 2 — изменение потенциала платинированного угля током; 3 — изменение потенциала платинированного угля газом

Таблица 1

ϕ	Γ м-экв/г угля	A кулонов/г угля
0,650	0,274	0
0,610	0,252	2,75
0,543	0,214	7,24
0,465	0,172	14,3
0,367	0,118	20,7
0,250	0,061	29,4
0,130	0,017	37,2
0,040	0,004	45,5
-0,028	-0,002	52,8

Следует отметить, что время установления адсорбционного равновесия в сильной степени зависит от пористости угля. При применении углей с широкими порами эти данные мало отличались от обратимых адсорбционных кривых при последовательном проведении катодной и анодной поляризации. Эти данные для одного из плотных углей приведены на рис. 4. Кривая 1 получена при катодной поляризации, кривая 2 соответствует анодной поляризации. Необратимость процесса в этом случае вызвана неравновесными условиями опыта.

Для получения совершенно обратимых условий опыта при изменении потенциала током, после смещения потенциала до определенного значения, ток поляризации выключался и в течение часа выжидалось установление адсорбционного равновесия, после этого производилось изме-

рение адсорбции и потенциала. Эти опыты проводились в приборе, изображенном на рис. 2 (результаты приведены на рис. 5). Зависимость между потенциалом и адсорбированным количеством была исследована на неплатинированном и платинированном угольных электродах. Результаты опытов представлены на рис. 3 соответственно кривым 1 и 2¹.

Эти опыты производились в приборе, изображенном на рис. 1. Изменение потенциала угольного электрода в этих опытах производилось поляризацией. Как видно из приведенных данных, зависимость между потенциалом и адсорбцией на обоих углях имеет одинаковый характер. Отличие состоит лишь в том, что исходный кислородный потенциал платинированного угля (0,81) выше исходного потенциала неплатинированного угля (0,65).

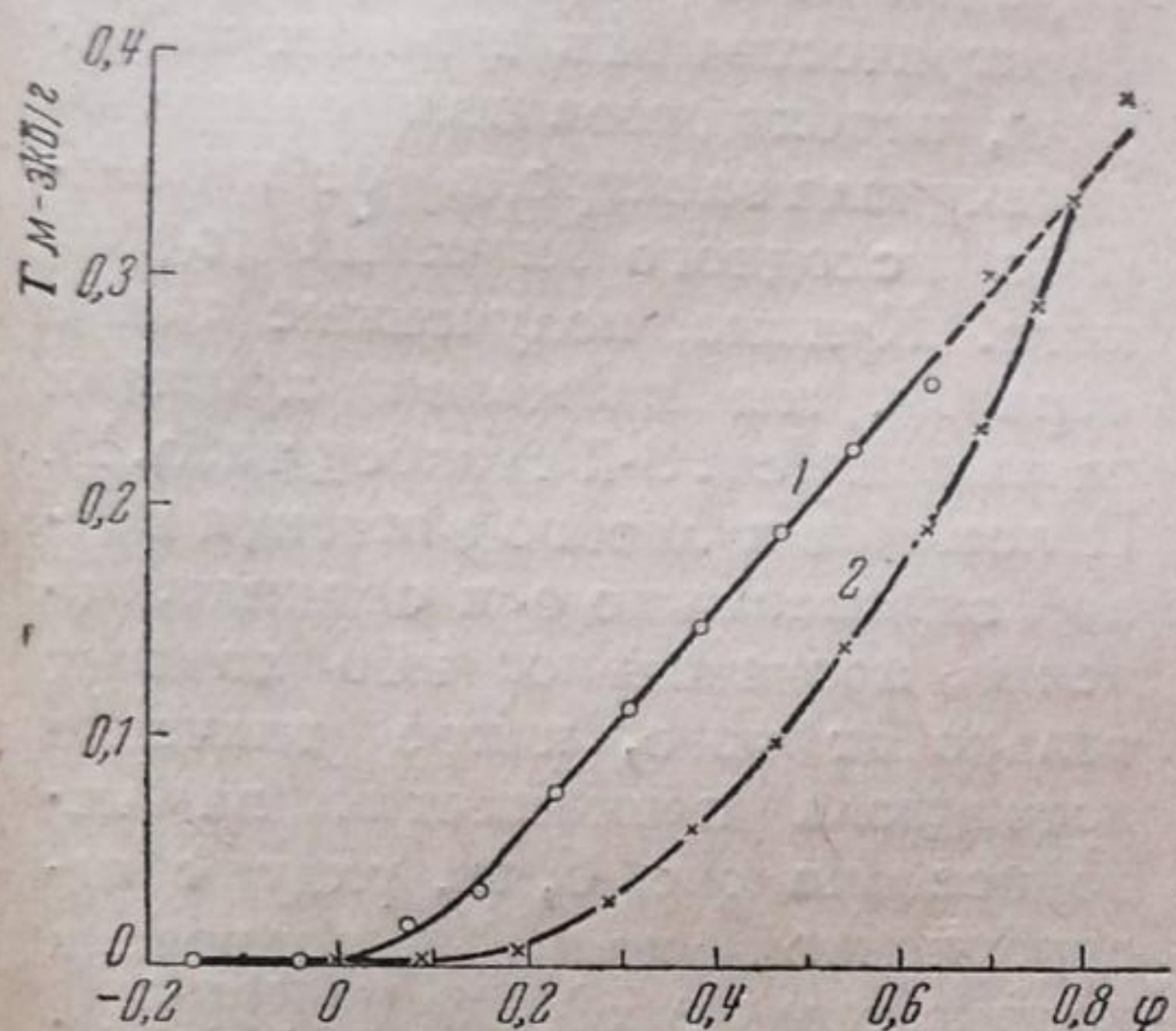


Рис. 4. Адсорбция кислоты из 0,01 NH_2SO_4 при неравновесных условиях опыта. 1 — катодная поляризация; 2 — анодная поляризация

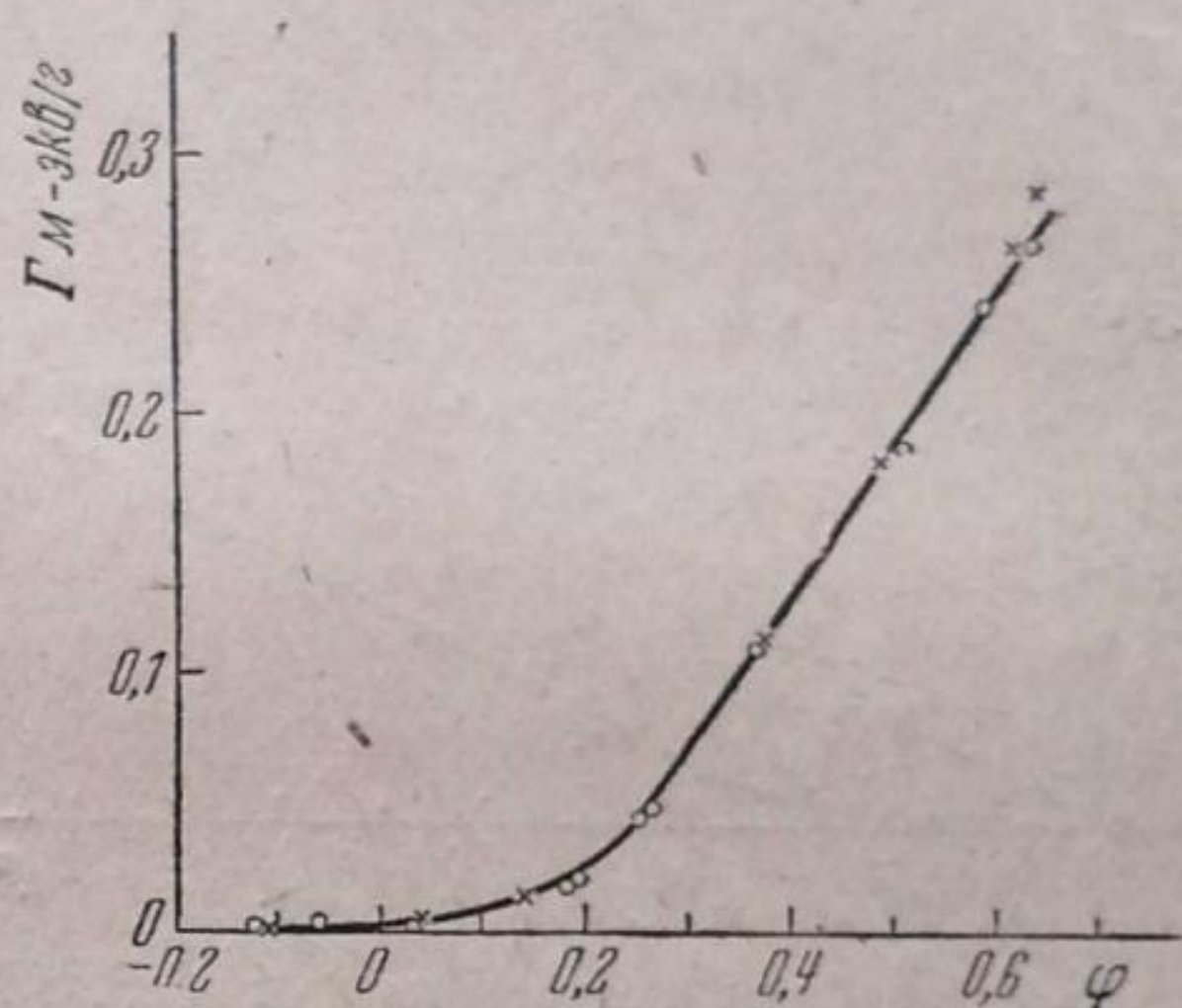


Рис. 5. Адсорбция кислоты из 0,01 NH_2SO_4 при равновесных условиях опыта: O — катодная поляризация; X — анодная поляризация

В 0,01 $N H_2SO_4$, начиная от кислородного потенциала и примерно до $+0,2$, зависимость между адсорбцией и потенциалом носит прямолинейный характер. При более отрицательных потенциалах адсорбция электролита на угле значительно меньше зависит от потенциала и при потенциале, близком к нормальному водородному, адсорбция ионов SO_4^{2-} на платинированном и неплатинированном углях исчезает. Такие же результаты были получены с платинированным угольным электродом в растворе 0,01 $N H_2SO_4$ при изменении потенциала пропусканием водорода.

Эти результаты представлены на рис 3, кривая 3. Водородный потенциал платинированного угольного электрода в нашем растворе был равен $-0,125$, а обратимый водородный потенциал платинированного платинового электрода $-0,132$.

Для получения более равновесных условий в опытах с платинированным углем при изменении потенциала газом, мы поступали следующим образом: после изменения потенциала до определенного значения через раствор пропускался N_2 . Затем в течение 40 мин. выжидалось установление адсорбционного равновесия. В этом случае кривые, полу-

¹ При длительном пребывании платинированного угля в растворе в атмосфере водорода этот уголь не удавалось, после соприкосновения с кислородом, снова довести до водородного потенциала, что, повидимому, связано с отравлением платины.

ченные при переходе от водородного потенциала к кислородному и при обратном переходе, весьма мало отличаются друг от друга.

Кроме поляризационных опытов, при которых исследовался переход от естественного кислородного потенциала угля к водородному и обратно, в некоторых опытах была также проведена анодная поляризация до более положительных потенциалов ($\varphi = 1,05$). Как видно из рис. 6, адсорбционная кривая сохраняет свой прямолинейный ход и при повышении потенциала угля до этих значений. На рис. 6 адсорбированные количества даны в кулонах на 1 г

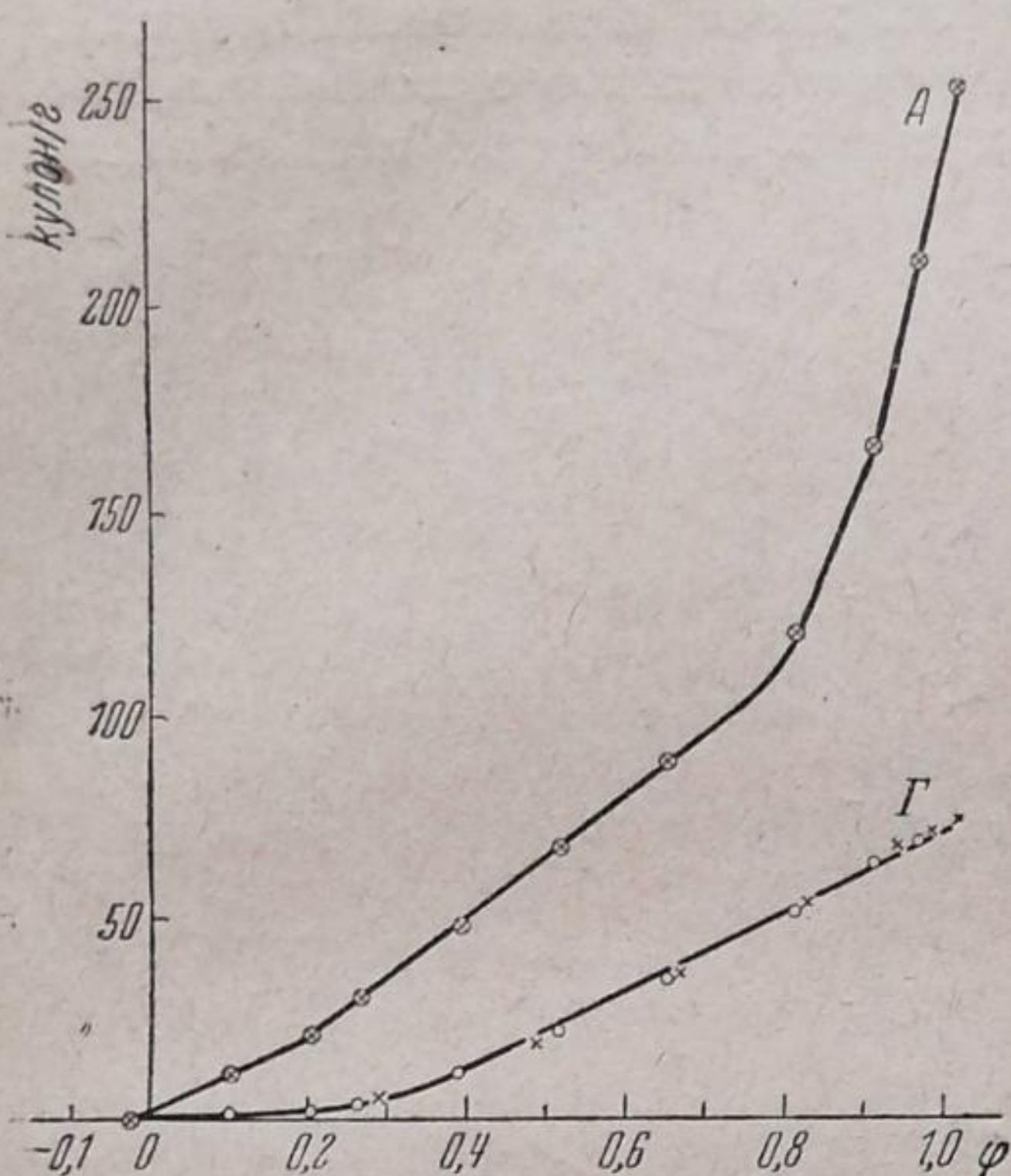


Рис. 6. Адсорбция кислоты из 0,01 N H_2SO_4 . Γ — адсорбционная кривая; \circ — анодная поляризация; \times — катодная поляризация; A — кривая заряжения

угля.

При снятии адсорбционных кривых в тех случаях, когда поляризация проводилась током, определялось также количество электричества A в кулонах на 1 г угля, необходимое для смещения потенциала электрода от некоторого исходного значения до данного. Кривые, полученные таким образом, мы называем кривыми заряжения (см. 3-й столбец табл. 1). Положение нулевого значения кривой заряжения по оси ординат, конечно, произвольно, ибо зависит только от того, какое значение потенциала принимается за исходное. На рис. 6, на ряду с адсорбционной кривой, приведена кривая заряжения в 0,01 N H_2SO_4 . Как видно, до потенциала 0,8 она имеет приблизительно прямолинейный характер.

При потенциалах положительнее естественного кислородного потенциала угля 0,8—0,9 наблюдается изгиб кривой заряжения, соответствующий увеличению емкости электрода. При выключении тока после анодной поляризации до 1,1, потенциал и адсорбция возвращаются к значениям, соответствующим кислородному потенциалу.

Адсорбция из раствора КОН. При исследовании зависимости между количеством адсорбированного КОН из 0,01 N раствора и потенциалом угольного электрода (табл. 2) было установлено, что при катодной поляризации от естественного кислородного потенциала угля в этом растворе, равного 0,18, при котором, как известно, щелочь не адсорбируется, и до $-0,1$ адсорбция мало меняется с потенциалом.

При более катодной поляризации наблюдается изгиб кривой в сторону большего изменения адсорбции с потенциалом. В области потенциалов от $-0,1$ до значения $-0,7$ (соответствующего обратному водородному потенциалу в данном растворе) зависимость между адсорбцией щелочи и потенциалом носит прямолинейный характер. Эти данные приведены на рис. 7 (кривая Γ) и в табл. 2. На рис. 7 величина адсорбции дана в кулонах на 1 г угля.

Кривая заряжения в растворе КОН (рис. 7, кривая A) имеет прямолинейный ход в интервале потенциалов от $-0,1$ до $-0,7$ и загибается к оси абсцисс при более положительных потенциалах.

Для того чтобы сравнить результаты, полученные в КОН и H_2SO_4 , были проведены опыты, в которых электроды в обоих случаях были сделаны из одной угольной палочки. Результаты представлены сплошными кривыми 1 и 2 на рис. 8.

Адсорбция из раствора $0,05 N Na_2SO_4$. Зависимость между потенциалом угольного электрода и количеством адсорбированного

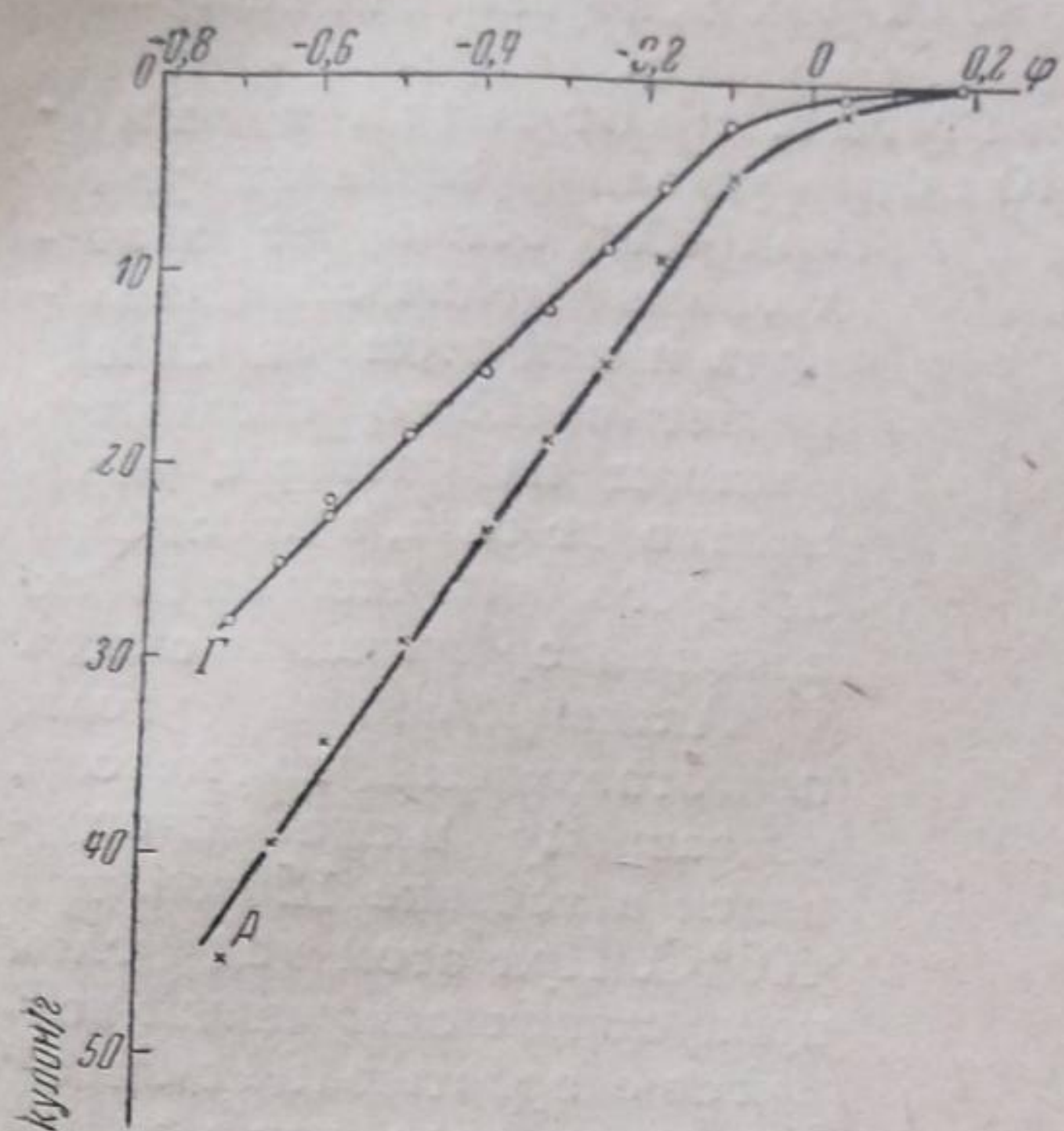


Рис. 7. Адсорбция из $0,0108 N KOH$: Г — адсорбционная кривая; А — кривая заряжения

электролита из нейтрального раствора $0,05 N Na_2SO_4$ исследовалась аналогично опытам в кислоте и щелочи. Эти опыты производились в приборе, изображенном на рис. 2. Кислородный потенциал угольного электрода в данном растворе равен $+0,3$.

В этом опыте уголь подвергался сначала катодной поляризации до $-0,52$, а затем анодной поляризации до $+0,52$. По мере изменения потенциала измерялась электропроводность электролита. Очевидно, что при гидролитической адсорбции, независимо от того, адсорбируется ли углем кислота или щелочь, электропроводность раствора должна возрастать. Минимум электропроводности соответствует нулевой точке адсорбции.

Результаты опыта приведены на рис. 9. Как известно из работ нашей лаборатории, платинированный уголь, опущенный в раствор соли, в атмосфере кислорода адсорбирует анионы, в атмосфере же водорода уголь

Таблица 2
Адсорбция из $0,0108 N KOH$

ϕ	Γ м-экв/г угля	A кулонов/г угля
0,182	0	0
0,040	0,007	1,5
-0,099	0,022	4,8
-0,185	0,056	9,1
-0,248	0,090	14,6
-0,319	0,125	18,4
-0,392	0,158	23,5
-0,491	0,194	29,0
-0,582	0,226	34,1
-0,640	0,260	39,5
-0,700	0,293	45,2

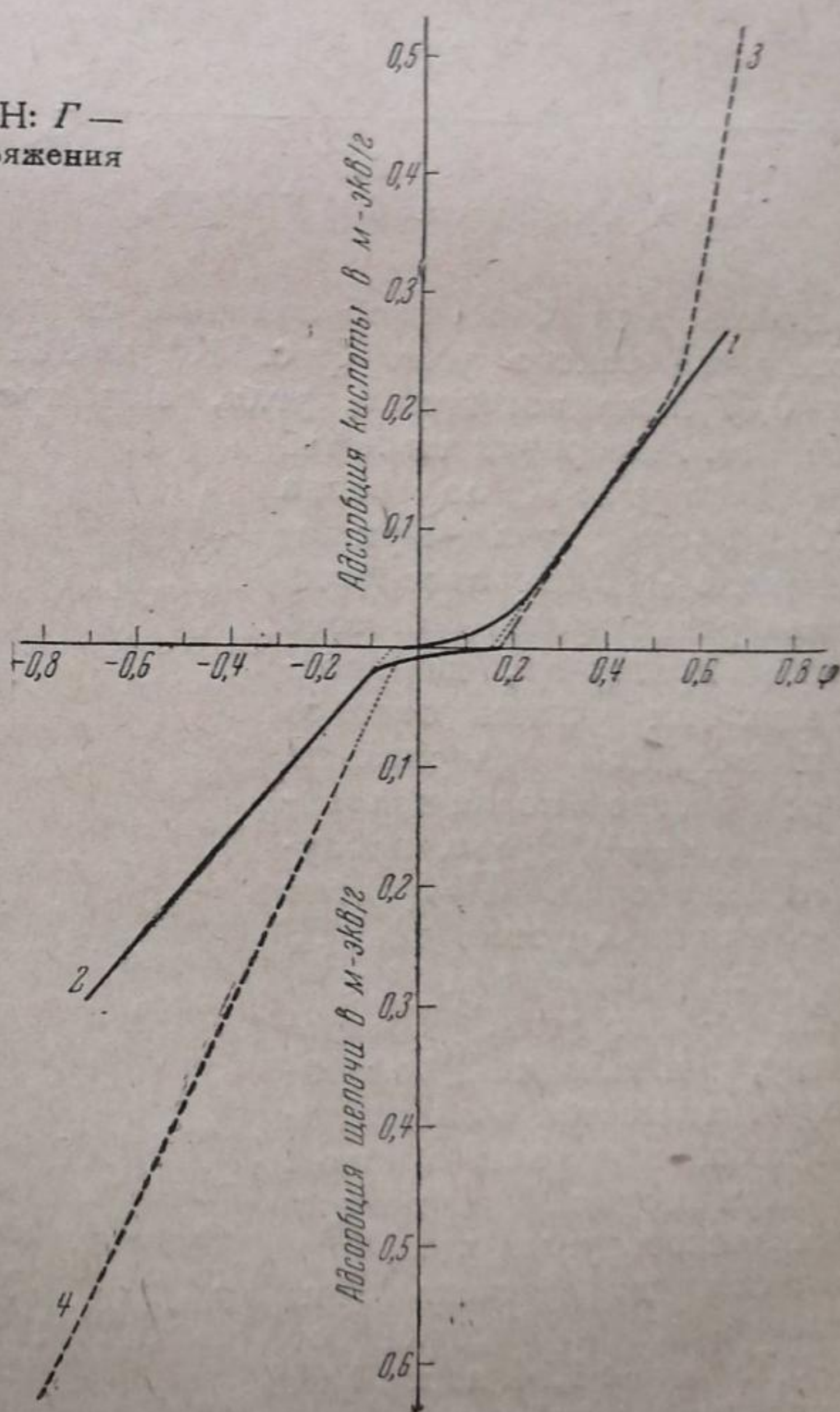


Рис. 8. Зависимость адсорбции от потенциала: 1 — смещение потенциала током в $0,01 N H_2SO_4$; 2 — смещение потенциала током в $0,01 N KOH$; 3 — смещение потенциала кислородного угля в $0,5 N Na_2SO_4$ изменением pH раствора; 4 — смещение потенциала водородного угля в $0,5 N Na_2SO_4$ изменением pH раствора. Точки обозначают экстраполированные части кривых

перезаряжается и начинает адсорбировать катионы. Изменяя потенциал угля поляризацией, можно перезарядить и неплатинированный уголь.

Как видно из кривой, изображенной на рис. 9, перезарядка наступает при потенциале $\varphi = 0,05$.

Адсорбция H_2SO_4 и KOH на угле, прогретом в атмосфере кислорода при $400^\circ C$. Как было указано в введении, уголь

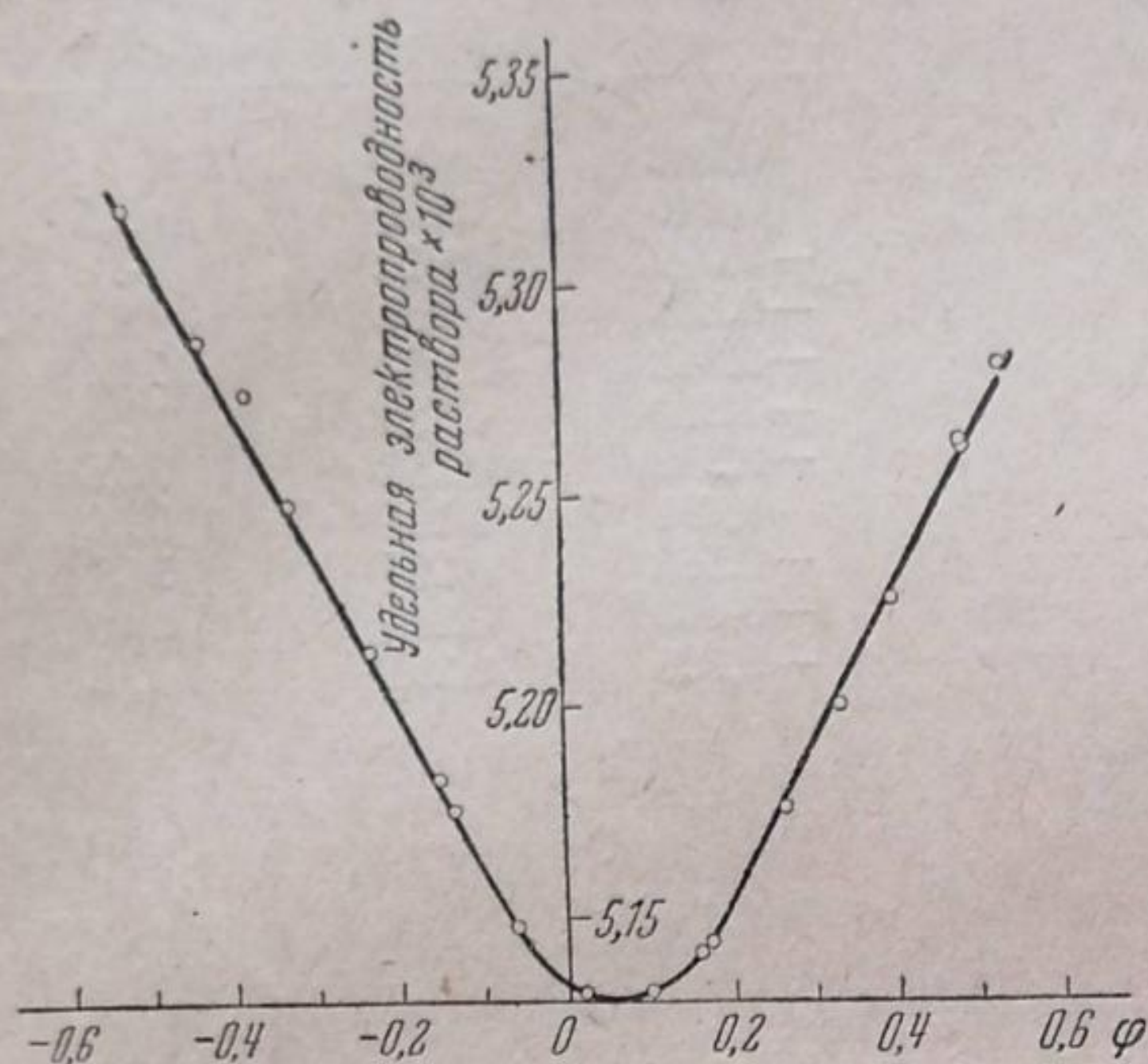


Рис. 9. Адсорбция из $0,05 N Na_2SO_4$

при 400° поглощает значительные количества кислорода и при этом он приобретает свойство поглощать катионы из раствора независимо от газа, в атмосфере которого он находится во время адсорбционного опыта.

Активированный уголь, приготовленный по методу, описанному выше прогревался в течение 12 час. при $400^\circ C$. При этом над углем пропускался очищенный воздух со скоростью $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. На таком угле так же, как и в предыдущих случаях, исследовалась зависимость между потенциалом и адсорбцией. Эти опыты производились в приборе, изображенном на рис. 1. Исходный кислородный потенциал такого угля (рис. 10) в $0,01 N H_2SO_4$ равен $+0,58$, т. е. на $0,07$ ниже потенциала угля, активированного при $950^\circ C$ в угле-

кислоте. Адсорбция кислоты на этом угле была равна $0,008$ м-экв/г угля. При потенциале $+0,40$ адсорбция стала равна нулю. Для того чтобы проверить, не происходит ли снятия окислов при катодной поляризации, через раствор после поляризации до $-0,09$ был пропущен кислород. При этом уголь принял потенциал $0,57$ и адсорбция стала равна $0,029$ м-экв/г угля. Повидимому, при катодной поляризации снимается сравнительно небольшая часть окислов.

При анодной поляризации окисленного угля адсорбция кислоты возрастает. При изменении потенциала от $+0,73$ до $+1,14$ адсорбция линейно растет с потенциалом. При потенциалах ниже $0,73$ наблюдается отклонение от прямолинейности. Опыты катодной и анодной поляризации проведены с разными электродами.

Как было уже указано, окисленный уголь в растворе щелочи адсорбирует катионы. В нашем случае адсорбция щелочи из $0,043 N$ раствора KOH составляла $1,22$ м-экв/г при кислородном потенциале угля

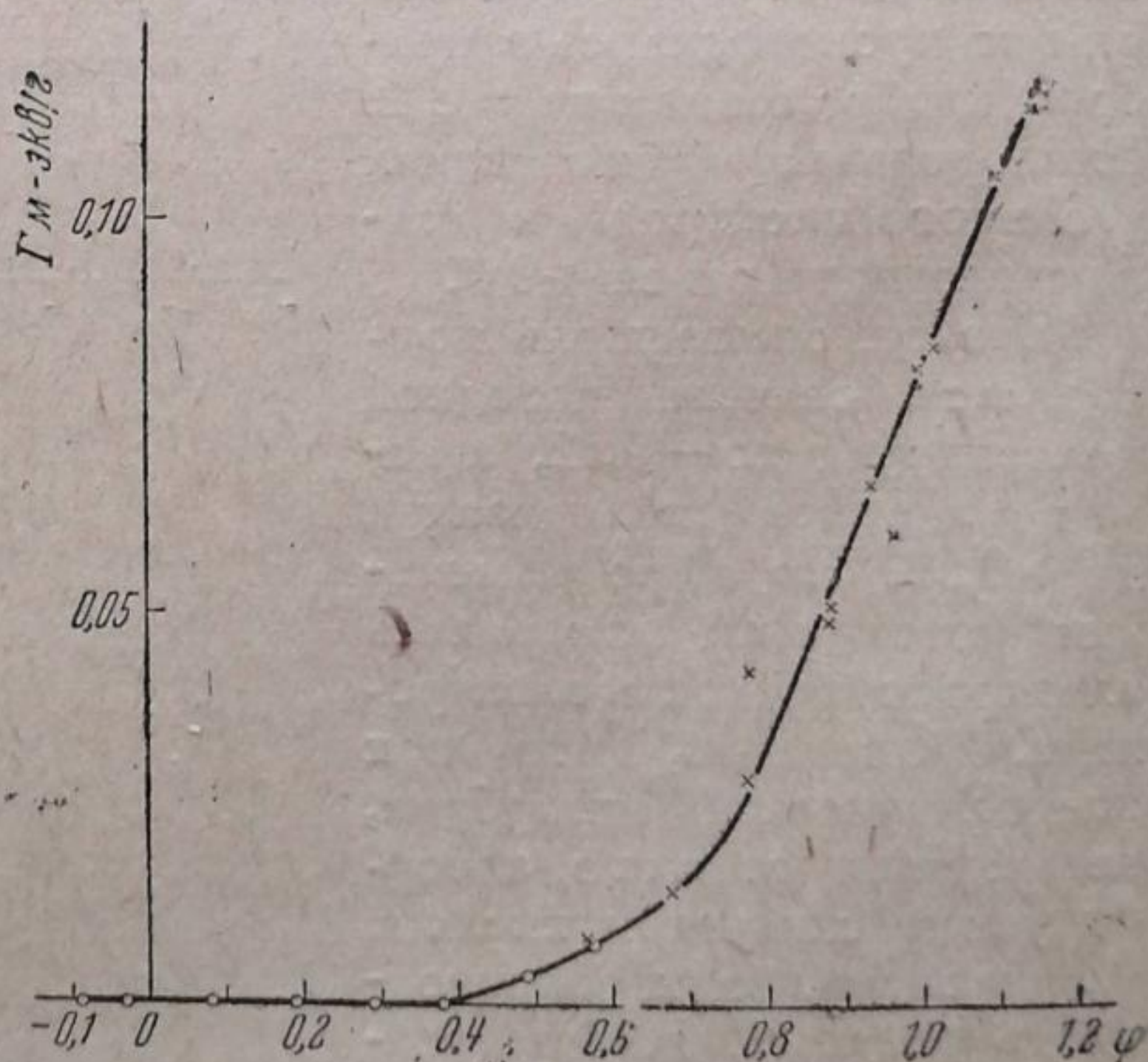


Рис. 10. Адсорбция кислоты окисленным углем из $0,01 N H_2SO_4$: O — катодная поляризация; X — анодная поляризация

$\varphi + 0,11$. Зависимость между потенциалом угля и адсорбцией приведена на рис. 11. Как видно из этого рисунка (кривая 1), при анодной поляризации адсорбция КОН линейно падает с изменением потенциала от 0,11 до 0,45. При более положительных потенциалах (от 0,5 до 0,67) адсорбция практически не меняется с изменением потенциала. Через 20 час. после выключения тока поляризации потенциал вернулся к $\varphi = 0,17$, адсорбция же при этом возросла до 1,40 м-экв/г. Это увеличение адсорбции связано, повидимому, с тем, что при потенциалах выше $+0,5$ начинается дополнительное окисление угля, и эти окислы обладают

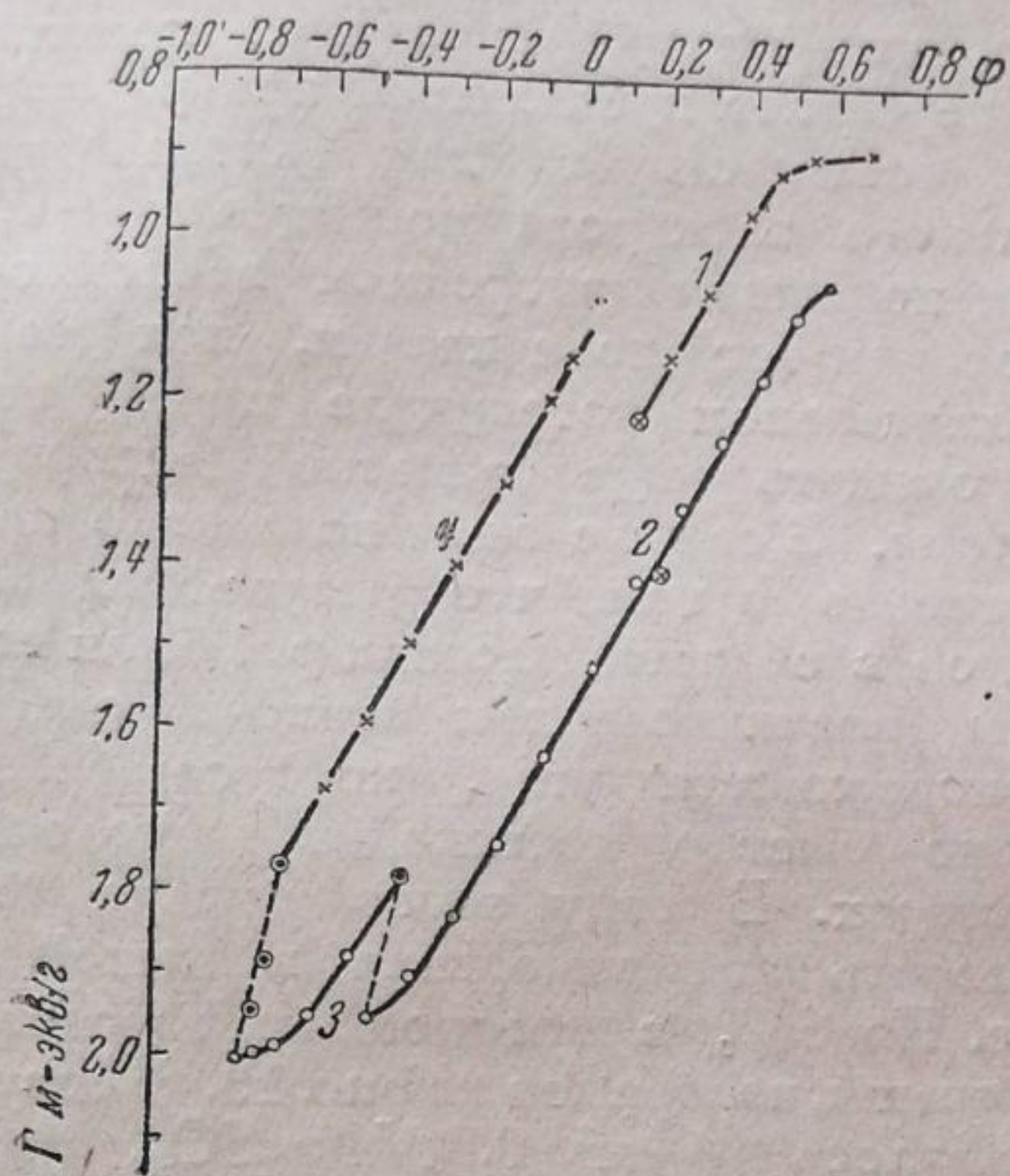


Рис. 11. Адсорбция окисленным углем щелочи из 0,043 N КОН: О — катодная поляризация; X — анодная поляризация

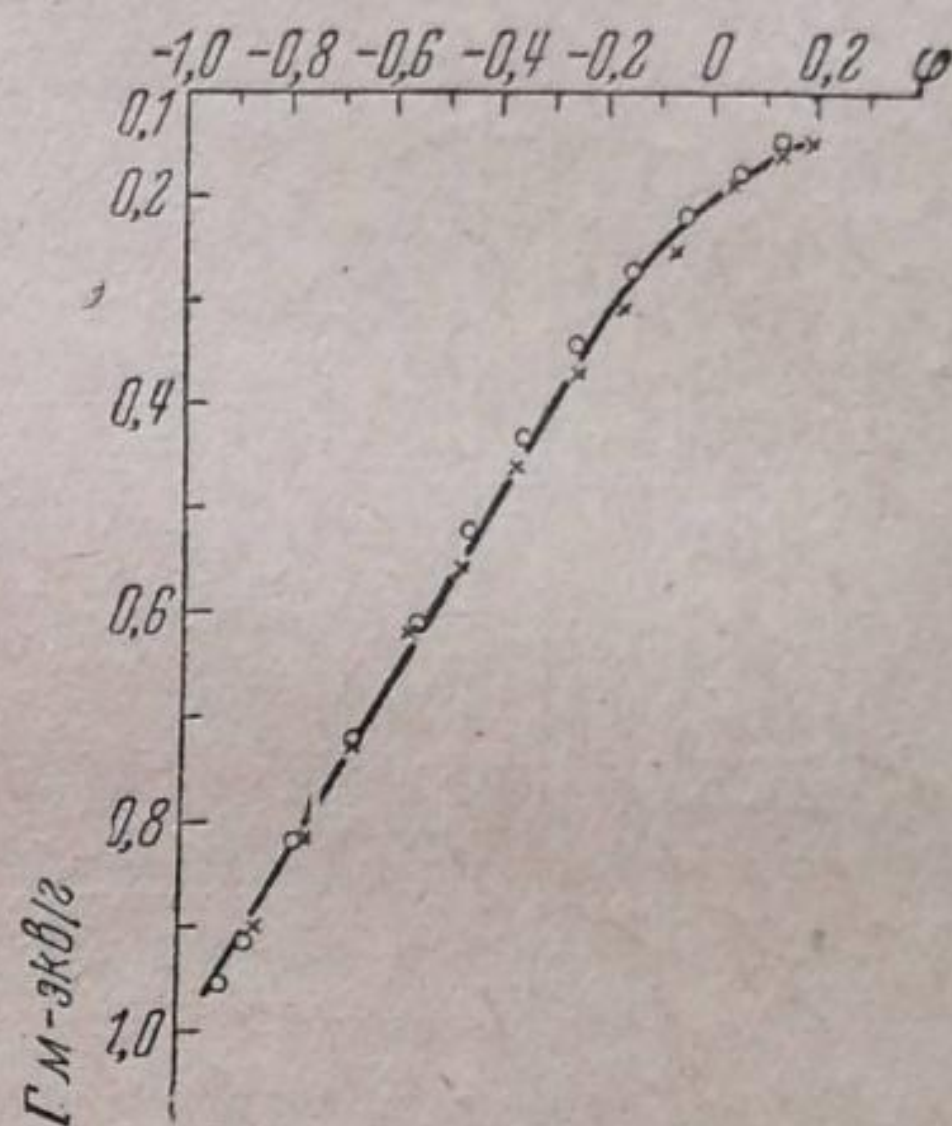


Рис. 12. Адсорбция окисленным углем из 0,043 N КОН после прокаливании его в H_2 при $900^\circ C$: О — катодная поляризация; X — анодная поляризация

способностью адсорбировать щелочь. Затем уголь снова поляризовался анодно до потенциала $+0,58$, после чего сразу был включен ток катодной поляризации. Как видно из рис. 11 (кривая 2), при изменении потенциала $+0,5$ до $-0,45$ зависимость между потенциалом и адсорбцией на угле носит прямолинейный характер.

После прекращения катодной поляризации, через 20 час. адсорбция щелочи уменьшилась от 1,95 м-экв/г до 1,78. Затем уголь поляризовался снова катодно до $-0,8$ (кривая 3) и через 20 час. после выключения тока адсорбция снова уменьшилась с 2,0 до 1,77 м-экв/г угля, потенциал же при этом изменился незначительно. Уменьшение адсорбции щелочи на угле при потенциалах, близких к обратимому водородному в данном растворе, связано, повидимому, с частичным снятием кислых окислов с поверхности угля. На кривой 4 представлены результаты, полученные при анодной поляризации угля от $-0,8$ до $-0,1$. В этом случае, так же как и при катодной поляризации, исследуемая зависимость носит прямолинейный характер.

На рис. 12 приведена зависимость между потенциалом и адсорбцией, полученная после прокаливании угля, покрытого окислами, при $950^\circ C$ в атмосфере водорода в течение 10 час. Как видно из этих данных, небольшая адсорбция щелочи при кислородном потенциале на этом угле имела еще место, что свидетельствует о не совсем полном снятии кислых окислов с поверхности угля. В остальном адсорбцион-

ная кривая имеет такой же характер, как и на обычном активированном угле.

Зависимость между адсорбцией и рН раствора. Представляло интерес сравнить зависимость между потенциалом и адсорбцией, полученную из опытов, где потенциал менялся путем изменения рН раствора с результатами, полученными из опытов, где потенциал изменялся поляризацией.

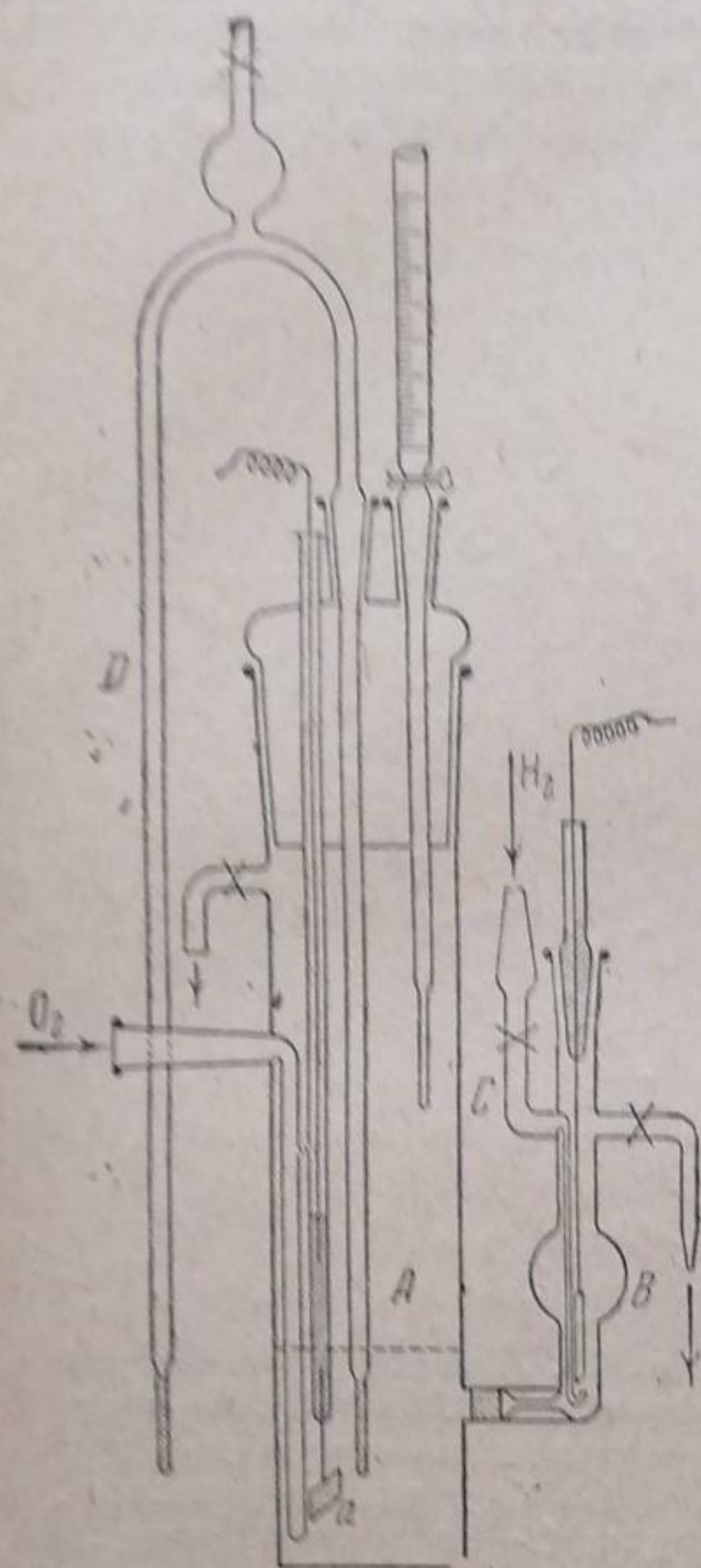


Рис. 13

В работе нашей лаборатории [2], в которой исследовалась зависимость между рН раствора и адсорбцией кислоты в атмосфере кислорода, было найдено, что адсорбция анионов практически перестает проявляться при $\text{pH} = 8,8$, что соответствует для кислородного угольного электрода потенциалу $+0,33$. Судя по нашим измерениям зависимости адсорбции от поляризации, при таком положительном потенциале нужно было бы ожидать еще заметной адсорбции кислоты. В связи с этим возникало предположение о том, что результаты этих опытов в области высоких рН были искажены возникновением кислых окислов на поверхности угля, которое сравнительно быстро происходит в щелочных растворах. В виду этого решено было повторить эти измерения в нашей работе. Прибор, в котором производились эти опыты, изображен на рис. 13. В сосуд А наливалось 10 см^3 $0,5 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$, подкисленного H_2SO_4 так, чтобы после установления адсорбционного равновесия рН не превышало 9. В сосуде В производилось измерение рН раствора. Для измерения рН часть раствора из сосуда А давлением газа переводилась в сосуд В, в котором находился платиновый электрод. Через трубку С пропускался водород. После измерения рН, раствор давлением газа снова переводился из В в А. В сосуд А погружался электрод а из бакелитового угля весом $0,02-0,03$ г. Электрод оставался в приборе в течение суток для того, чтобы обеспечить его смачивание раствором. При этом, для того чтобы избежать окисления угля, через раствор пропускался водород. Затем в сосуд А всыпалось $0,5$ г угольного порошка и через раствор пропускался кислород до установления постоянного значения рН раствора и потенциала угольного электрода. После установления равновесия рН раствора стало равно $8,5$, а потенциал угля $+0,345$. Изменение рН раствора в сосуде А производилось путем прибавления из бюретки раствора $0,19 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ в $0,5 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$. Количество адсорбированного электролита на угле определялось сравнением потенциометрических кривых титрования растворов с углем и без угля. Потенциал угольного электрода измерялся с помощью вспомогательного каломельного электрода, который соединялся с жидкостью в А сифоном D. Для того чтобы избежать образования кислых окислов на угле в области рН от 9 до 12, при длительном соприкосновении с раствором, неизбежном при потенциометрическом титровании описанным способом, адсорбция определялась для каждого значения рН из отдельных опытов с исходными растворами разного рН объемным титрованием раствора до и после адсорбционного опыта.

На кривой 1 (рис. 14) представлена зависимость между адсорбцией и рН раствора, а на кривой 2 — зависимость между адсорбцией и потенциалом угольного электрода. По оси абсцисс на рис. 14 отложены значения рН раствора и потенциал угля относительно н. в. э., по оси ординат — величины адсорбции.

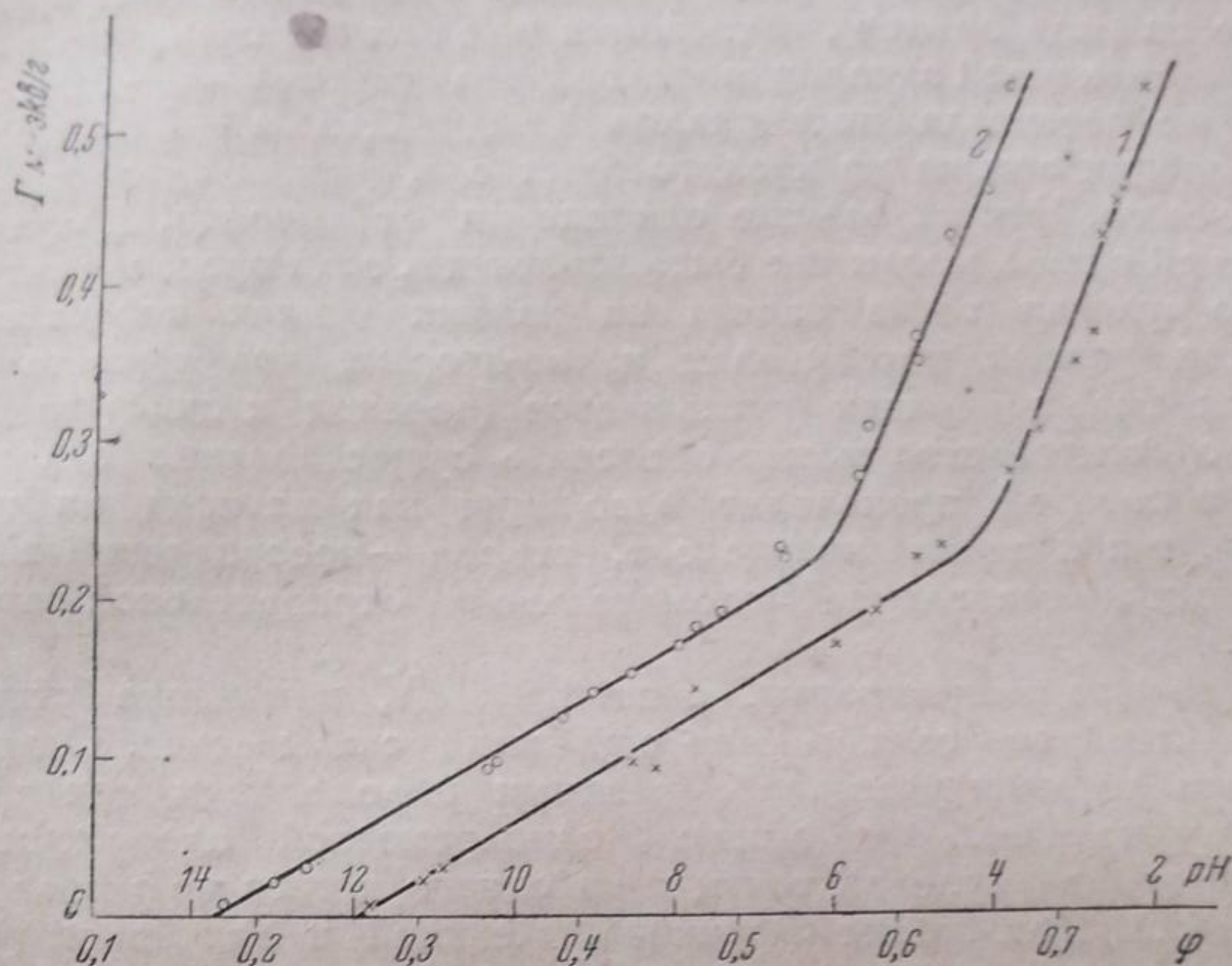


Рис. 14. Адсорбция кислоты кислородным активированным углем в зависимости от: 1 — рН раствора; 2 — потенциала угля

Как видно из этих данных, адсорбция кислоты почти линейно зависит от рН раствора в пределах от 4,0 до 12 рН и от потенциала, при изменении последнего от 0,55 до 0,17. Нулевая точка кислородного угля по нашим данным лежит при 12 рН, что соответствует значению потенциала угля $\varphi = 0,17$. При рН $< 4,0$ и потенциалах, положительнее $+0,55$, кривые резко меняют свое направление, адсорбция ионов SO_4^{II} сильно возрастает. Это же изменение направления адсорбционной кривой наблюдалось и в работе Брунса, Бурштейн, Федотова и Лившиц [2], однако, только при рН < 3 .

Обсуждение результатов

Приведенные выше данные свидетельствуют в первую очередь о том, что как в случае адсорбции анионов, так и в случае адсорбции катионов, в полном согласии с электрохимической теорией, зависимость между потенциалом и адсорбцией имеет прямолинейный характер. Уменьшение адсорбции анионов при катодной поляризации угля в кислом растворе связано с уменьшением положительного заряда поверхности угля. Увеличение же адсорбции катионов при катодной поляризации угля в щелочном растворе связано с увеличением отрицательного заряда поверхности.

Особенно интересно, что достаточно самой небольшой катодной поляризации кислородного угля для того, чтобы вызвать появление адсорбции катионов из щелочного раствора.

Если считать емкость двойного слоя постоянной и положение точки нулевого заряда одинаковым для всех участков поверхности угля, то прямые, выражающие зависимость адсорбции анионов и катионов от потенциала должны были бы, доходя до оси абсцисс, продолжать одна другую. Как видно из рис. 8, на котором сопоставлены кривые адсорб-

ции кислоты и щелочи (сплошные кривые), требование это полностью не выполнено. При малых значениях заряда поверхности наблюдаются как в случае адсорбции анионов, так и в случае адсорбции катионов, отклонения от прямолинейного хода адсорбционных кривых. Далее, экстраполируя прямолинейную часть кривой адсорбции кислоты до пересечения с осью абсцисс, мы находим, что она лежит при $\varphi = 0,15$ (среднее из ряда опытов), в то время как при экстраполяции прямолинейной части кривой адсорбции щелочи получается $\varphi = -0,05$. Примерно в этом же интервале потенциалов между 0,15 и $-0,05$ наблюдается как адсорбция аниона из кислого раствора, так и адсорбция катиона из щелочного. Эти небольшие отклонения от выводов, получаемых из простейшей схемы, могли бы быть объяснены, если предположить, во-первых, что нулевая точка заряда на разных точках поверхности угля лежит при разных потенциалах и, во-вторых, что емкость двойного слоя при малых зарядах уменьшается (переход к диффузному слою). Первое обстоятельство может объяснить существование области потенциалов, в которой происходит адсорбция как катиона из щелочного раствора, так и аниона из кислого, второе — несовпадение значений φ , полученных экстраполяцией положительной и отрицательной ветви до оси абсцисс.

Однако при концентрации, равной $0,01 N$, изменение степени диффузности двойного слоя должно еще мало сказываться. С другой стороны, при наличии участков с разными положениями точки нулевого заряда нужно было бы ожидать одновременной адсорбции катиона и аниона вблизи нулевой точки и из одного и того же раствора. Между тем, как показали опыты Фрумкина, Левиной и Зарубиной [1] над адсорбционным поведением угля в KCl , при переходе от кислородной к водородной обкладке такого явления не наблюдается. Поэтому более вероятным представляется иное объяснение наблюдаемых явлений, которое вытекает из сопоставления кривых зависимости адсорбции от поляризации с кривыми зависимости адсорбции от потенциала, полученными при изменении рН раствора. Последние даны на рис. 8 пунктиром. Кривая для кислородного угля (3) взята из наших опытов, кривая же для водородного угля (4) — из работы Брунса, Бурштейн, Федотова и Лившиц.

Так как эти измерения были проведены с другими углями, то абсолютные значения несравнимы со значениями, полученными в поляризационных опытах; можно, однако, сравнить ход кривых, наблюдаемых в обоих случаях. Нулевые точки, полученные из опытов с кислородным и водородным углями в растворах с разными рН, лежат соответственно при $\varphi = 0,17$ и $\varphi = -0,03$. Эти значения почти совпадают с результатами экстраполяции кривых, полученных при поляризационных опытах. Отсюда можно сделать следующий вывод. Имеется реальное различие в положении нулевых точек кислородного и водородного углей, причем нулевая точка кислородного угля соответствует более положительному потенциалу, как это можно было ожидать, исходя из характера дипольной связи между углеродом и кислородом и подтверждается опытами с углем, окисленным при 400° (см. ниже). В случае кривых, полученных в кислоте и щелочи при катодной поляризации угля, который первоначально имел кислородный заряд, происходит постепенная замена адсорбированного кислорода на водород, с соответствующим переходом от нулевой точки кислородного угля к нулевой точке водородного. Для того чтобы полностью объяснить наблюдаемые на опыте адсорбционные кривые, нужно сверх того допустить, что решающее влияние на положение нулевой точки имеют те атомы кислорода, которые сажаются на поверхность угля или снимаются с нее в том же интервале, от $-0,05$ до $0,15$. Это последнее предположение нуждается еще в дополнительном обосновании. Необходимо было бы также выяснить влияние пористости угля на сте-

пень диффузности двойного слоя. При снятии адсорбционной кривой в нейтральном растворе Na_2SO_4 нулевая точка лежит почти посередине интервала, отделяющего значение кислородного потенциала от значения водородного в том же растворе. В соответствии с этим значение потенциала точки нулевого заряда, полученное в растворе Na_2SO_4 , а именно 0,05, лежит между значениями, характеризующими кислородный и водородный угли.

Как было уже указано выше, кривая зависимости адсорбции аниона от pH раствора для кислородного угля при уменьшении pH ниже значения $\text{pH}=4$ начинает сильно загигаться вверх. Подобный рост адсорбции аниона при увеличении положительного заряда поверхности является, вообще говоря, обычным явлением и может быть объяснен деформацией аниона и соответствующим увеличением емкости. В данном случае, поскольку одновременно с повышением потенциала происходит рост кислотности, можно предположить и появление молекулярной адсорбции кислоты. Над адсорбционной кривой, полученной при поляризационных измерениях, этот загиб, однако, отсутствует. Возможно, что различие связано с разницей в концентрациях аниона в обоих случаях (0,01 N при поляризационных опытах и 0,5 N при опытах с изменением pH). Для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные поляризационные опыты в растворах различной концентрации.

Так как емкость двойного слоя, образованного катионами, мало зависит от природы твердой фазы, то из наклона адсорбционных кривых при адсорбции щелочи можно определить истинную поверхность угля, принимая для емкости значение, найденное для отрицательно заряженной поверхности ртути, т. е. $18 \mu\text{F}$ на cm^2 . Так, при изменении потенциала на 0,3 изменение адсорбции ионов K^+ на 1 г угля из раствора 0,01 N KOH соответствовало для 1 г угля изменению заряда на 23 кулона. Отсюда для величины поверхности получается:

$$\frac{23 \cdot 10^6}{0,3 \cdot 18} = 4,3 \cdot 10^6 = 430 \text{ м}^2.$$

Для угля другого приготовления (рис. 7) вычисление этим же методом дало величину поверхности 240 м^2 . Используя эти значения величины поверхности, можно из кривых адсорбции кислоты найти емкость двойного слоя, образованного анионами SO_4^{2-} . Таким путем из поляризационных опытов с 0,01 N H_2SO_4 получается значение $21,5 \mu\text{F}$ на cm^2 . В той же области, где кривая зависимости адсорбции от потенциала загигается вверх (опыты с изменением pH), получаются гораздо более высокие значения, около $90 \mu\text{F}$ на cm^2 . Величина поверхности окисленного угля, вычисленная таким же методом, как указано выше, из кривой зависимости адсорбции щелочи от потенциала, оказалась равной 495 м^2 , а после разрушения окисной пленки прокаливанием 470 м^2 . Отсюда можно сделать вывод, что емкость двойного слоя для окисленного угля имеет нормальное значение. Экстраполируя различные кривые, полученные с окисленным углем (рис. 11) до нулевого значения адсорбции щелочи, мы получаем значения потенциала, соответствующие нулю адсорбции, лежащие в пределах $\varphi = 1,1-1,4$ в зависимости от степени окисления, которая несколько изменяется при сильных катодных и анодных поляризациях. Иными словами, наличие окисной пленки вызывает в этом случае, в согласии с представлениями де Бура и Фервея [6] и с результатами, полученными для платинового электрода Фрумкинским и Шлыгиным, увеличение контактного скачка потенциала на границе углерод — раствор на величину, превышающую 1 V.

Нулевая точка, полученная из кривой зависимости адсорбции кислоты от потенциала на окисленном угле, лежит при 0,67; она, следовательно, также сдвинута в положительную сторону, но в значительно

меньшей степени, чем нулевая точка, полученная из кривой адсорбции щелочи¹.

Для окисленного угля имеется, таким образом, значительный интервал потенциалов, в котором может происходить адсорбция как катиона, так и аниона. Этот вывод находится в согласии с прежними данными нашей лаборатории и школы Кройта [4], которые показывают одновременное поглощение катионов и анионов при адсорбции окисленным углем из растворов нейтральных солей, и указывает на ощутимые различия электрического потенциала в различных точках поверхности окисленного угля. В согласии с этим находится следующий факт. Наклон кривой зависимости адсорбции кислоты от потенциала (рис. 10) на окисленном угле аномально мал (приблизительно в четыре раза меньше наклона кривой адсорбции щелочи). В действительности, при адсорбционных измерениях в растворе кислоты мы учитываем только изменение количества анионов в поверхностном слое угля, связанных с положительными зарядами поверхности. Однако, на ряду с положительно заряженными участками, притягивающими анионы $SO_4^{''}$, в интервале потенциалов, в котором изучалась адсорбция кислоты, как видно из определения нулевой точки по адсорбции щелочи, поверхность этого угля должна содержать также и отрицательно заряженные участки, притягивающие ионы H^+ . При анодной поляризации изменение скачка потенциала будет происходить только частично за счет увеличения адсорбции анионов, частично же за счет уменьшения количества катионов в двойном слое, что и приводит к уменьшению наклона кривой адсорбции кислоты.

Если бы все адсорбированные атомы кислорода и водорода принимали участие в образовании двойного слоя, то кривые зарядения и адсорбционные кривые были бы параллельны друг другу. В действительности, как видно из рис. 6 и 7, кривые зарядения, обнаруживающие, как и адсорбционные кривые, прямолинейный ход в значительном интервале потенциалов, имеют больший наклон. Отношение наклонов прямолинейных частей кривых зарядения и адсорбционных кривых составляет 1,3—1,4. Различие между обеими кривыми говорит о том, что одновременно со снятием или посадкой ионов, принимающих участие в образовании двойного слоя, происходит снятие или посадка атомов газа, не принимающего участия в его образовании. Из прямолинейной формы кривых зарядения следует, что количество этих атомов газа в очень значительном интервале потенциалов меняется линейно в зависимости от последнего, как это наблюдается и в случае платины по данным Шлыгина и Фрумкина [12]. Однако, в отличие от платины, степень заполнения поверхности этими атомами газов очень мала (порядка 2%)², и область кислородной и водородной адсорбций не разделяется друг от друга. Никаких признаков образования поверхностных химических соединений определенного состава кривые зарядения не обнаруживают, как это можно было ожидать и по данным Фрумкина, Бурштейн и Левина о зависимости между давлением кислорода и количеством газа, поглощенного углем. Для объяснения прямолинейной зависимости между адсорбированным количеством и потенциалом, т. е. логарифмом активности адсорбированного газа, необходимо принять значительное уменьшение энергии связи по мере увеличения количества адсорбированных атомов газа. Этот вывод совпадает с результатами

¹ Интересно, что нулевая точка, полученная экстраполяцией кривой адсорбции кислоты обычным положительным углем после анодной поляризации выше кислородного потенциала лежит не при 0,15, как в других опытах, а при 0,28 (рис. 6), т. е. также несколько сдвинута в положительную сторону. Повидимому, в этих условиях на поверхности угля также возрастает количество прочно связанного кислорода.

² На поверхности угля могут, конечно, присутствовать еще электрохимически неактивные атомы адсорбированных газов, в особенности кислорода, которые не будут оказывать влияния на ход кривых зарядения.

Бленча и Гарнера [13], Кееса и Маршала [14] и др., измерившими теплоты адсорбции кислорода на угле при комнатной температуре. Этими авторами было показано, что при изменении степени покрытия поверхности угля кислородом теплоты адсорбции меняются от 70 до 4—5 кал. Последнее в случае угля, когда степень заполнения поверхности мала, может быть объяснено только энергетической неравноценностью адсорбирующих центров.

При переходе к потенциалам, которые лежат положительнее естественного кислородного потенциала угля, кривая заряжения загибается вверх, т. е. количество потребляемого кислорода сильно возрастает. Эти состояния, однако, являются совершенно неравновесными, так как после выключения тока потенциал возвращается к своему исходному значению. К сожалению, кинетика и механизм процессов, поддерживающих стационарное значение кислородного потенциала угля, пока совершенно не изучены, и мы не можем, например, объяснить тот факт, что при изменении рН на единицу потенциал этот смещается не на 0,058, а в среднем только на 0,050. Интересно, что при переходе в область водородного перенапряжения (в щелочных растворах) кривые заряжения не обнаруживают никаких изменений хода.

Отклонения от прямолинейного хода, которые наблюдаются в начальных участках кривых заряжения (см., например, рис. 7, кривая 2), связаны, повидимому, с неполной равновесностью состояний, которые мы проходим при поляризации током; если в том же щелочном растворе, к которому относится кривая заряжения рис. 7, предварительно катодно отполяризовать уголь и затем вернуть его к исходному кислородному потенциалу, то кривая заряжения сохраняет свой прямолинейный ход и в интервале потенциалов между $\varphi = -0,1$ и $\varphi = 0,2$. Повидимому требуется некоторый предварительный сдвиг потенциала по сравнению с исходным значением, чтобы процессы снятия и посадки адсорбированных атомов пошли с достаточной скоростью.

Если сравнить характер кривых зависимости адсорбции от потенциала, наблюдающихся в случае угля и платинированной платины, то бросается в глаза значительно более простая форма этих кривых и большее их приближение к прямолинейности в первом случае. Так как нарушение прямолинейного хода на платине в основном определяется влиянием адсорбированных атомов на механизм возникновения скачка потенциала [15], то это различие нужно объяснить гораздо меньшей поверхностной концентрацией адсорбированных атомов на угле по сравнению с платиной, а также тем обстоятельством, что изменение их поверхностной концентрации происходит, в отличие от платины, совершенно равномерно в очень широком интервале потенциалов. Однако, как было указано выше, влияние адсорбированных атомов на строение двойного слоя может быть обнаружено и в случае угля по различию в положении нулевых точек в растворах кислоты и щелочи. В случае же окисленных углей, где поверхностная концентрация кислорода гораздо больше, присутствие адсорбированных атомов приводит к резкому изменению адсорбционных свойств угля.

Выводы

Исследована зависимость между количеством адсорбированного электролита и потенциалом электрода из активированного угля в растворах H_2SO_4 , KOH и Na_2SO_4 . Зависимость эта имеет прямолинейный характер в широком интервале потенциалов, обнаруживая отклонения от прямолинейности вблизи нулевой точки заряда угля. Данные, полученные этим методом, сопоставлены с результатами адсорбционных измерений, проведенных с кислородным и водородным углями в растворах с различными значениями рН. Показано, что положение нулевой

точки заряда угля, в зависимости от условий, в которых происходит ее определение, варьирует в пределах от $\varphi = -0,05$ до $\varphi = 0,15$ и что эти различия могут быть объяснены влиянием адсорбированных атомов кислорода на механизм возникновения скачка потенциала. Показано, что между количеством электричества, необходимым для сдвига потенциала угольного электрода на некоторую величину, и значением этого сдвига существует линейная зависимость. Исследована зависимость между потенциалом и адсорбированным количеством для угля, окисленного при температуре 400° , и показано, что наблюдаемые явления и в этом случае могут быть объяснены с помощью электрохимической теории, если учесть дипольный характер связи между углеродом и кислородом, а также неоднородность поверхности этих углей.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
20 марта 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин и Донде, *Ver.*, **60**, 1816, 1927; Брунс и Фрумкин, *Z. physik. Chem.*, **A 141**, 141, 1929; Бурштейн и Фрумкин, там же, **141**, 158, 1929; Фрумкин, *Koll. Z.*, **51**, 123, 1930; Брунс и Фрумкин, *Z. physik. Chem.*, **A 147**, 125, 1930; Бурштейн, Фрумкин и Лавровская, там же, **150**, 421, 1930; Брунс и Пилоян, там же, **155**, 77, 1931; Фрумкин, Левина и Зарубина, там же, **155**, 41, 1931; Брунс и Пыжов, там же, **157**, 57, 1931; Брунс и Зарубина, *Журнал физич. химии*, **2**, 680, 1931; Фрумкин, Бурштейн и Левин, *Z. physik. Chem.*, **A 157**, 442, 1931; Брунс, Поз, Городецкая и Перельман, *Sov. Phys.*, **2**, 497, 1932; Фрумкин, там же, **4**, 239, 287, 1933; Бурштейн, Левин и Петров, там же, **4**, 197, 1933; Левина, Фрумкин и Лунев, *Acta Physicochimica URSS*, **3**, 397, 1935; Бурштейн, там же, **6**, 371, 1937.
2. Брунс, Бурштейн, Федотов и Лившиц, *Acta Physicochimica URSS*, **8**, 47, 1938.
3. Bartell, Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1866, 1922; **45**, 1100, 1923; Miller, там же, **46**, 1150, 1924; **47**, 1270, 1925; *J. Phys. Chem.*, **30**, 1031, 1062, 1926; **31**, 1197, 1927; *Coll. Symp. Mon.*, **5**, 55, 1928.
4. Kruyt, de Kadt, *Koll. Z.*, **47**, 44, 1929; de Kadt, *Dissert. Utrecht*, 1929; Kruyt, de Kadt, *Koll. Beih.*, **32**, 250, 1931; Дубинин, *Z. physik. Chem.*, **A 150**, 145, 1931. Дальнейшие работы по адсорбционным свойствам окисленных при 400° углей: Брунс, Максимова и Поз, *Koll. Z.*, **63**, 286, 1933; Kruyt and Truus Kruyt, *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, **38**, 570, 1935; Verlinden, *Dissert. Utrecht*, 1935.
5. Фрумкин, *Sov. Phys.*, **4**, 258, 1933; Шлыгин, Фрумкин, Медведовский, *Acta Physicochimica URSS*, **4**, 911, 1936.
6. Verwey, de Boer, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, **55**, 675, 1936.
7. Веселовский, *Acta Physicochimica URSS*, **11**, 815, 1939.
8. Брунс и Пилоян, *loc. cit.*, Miller, *J. Phys. Chem.*, **36**, 2697, 1932; Бах и Зимин, *loc. cit.*
9. King, *J. Chem. Soc., London*, 1489, 1937; Chambers, King, там же, 688, 1938; Bennister, King, там же, 991, 1938.
10. Шилов и Чмутов, *Z. physik. Chem.*, **A 143**, 41, 1929; **148**, 233, 1930; Шилов, Шатуновская и Чмутов, там же, **149**, 149, 211, 1930; **150**, 31, 1930; *Sov. Phys.*, **4**, 282, 1933.
11. Лепинь и Страхова, *Acta Physicochimica URSS*, **10**, 175, 1939.
12. Шлыгин и Фрумкин, *Acta Physicochimica URSS*, **3**, 812, 1935.
13. Blench, Garner, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1288, 1924.
14. Keyes, Marschal, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 157, 1927.
15. Фрумкин, Шлыгин, *Acta Physicochimica URSS*, **5**, 819, 1936.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ

М. А. Ельяшевич

Интерпретация колебательных инфракрасных и рамановских спектров молекул углеводородов возможна лишь на основе детального изучения их колебаний. Задача о колебаниях молекул углеводородов, как и вообще многоатомных молекул, является весьма сложной. Более подробно изучены колебания лишь некоторых углеводородов простейшей структуры (ацетилен C_2H_2 [1], этилен C_2H_4 [2], этан C_2H_6 [3], бензол C_6H_6 [4]). Для них удалось истолковать довольно детально рамановские и инфракрасные спектры. В случае более сложных соединений все еще не имеется правильной и достаточно полной интерпретации большого экспериментального материала. Лишь валентные колебания углеродных цепочек были рассмотрены более подробно Бартоломе и Теллером [5] и Мекке [6]; однако, и здесь многие вопросы остались неясными. Интерпретация спектров углеводородов парафинового ряда, данная Мекке на основе его расчетов, является необоснованной.

Необходимо систематически и подробно изучить колебания молекул углеводородов с учетом их характерных особенностей и истолковать на этой основе рамановские и инфракрасные спектры. Эти задачи и составляют предмет данной серии статей. В первую очередь будут рассмотрены предельные углеводороды; знание их спектров имеет существенное значение для анализа бензинов, которые содержат парафины в качестве одной из главных составных частей. Для спектрального органического анализа важно иметь спектры индивидуальных веществ и знать связь этих спектров со структурой соответствующих молекул, в частности со степенью разветвленности углеродной цепи.

В настоящей статье рассматриваются методы изучения валентных колебаний молекул с разветвленной цепью.

ТИПЫ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

Разберем, прежде всего, вкратце вопрос о типах колебаний молекул углеводородов и о числе колебаний различных типов. Характерной особенностью этих молекул является наличие связанных между собой групп CH , CH_2 и CH_3 , которые мы для краткости будем называть просто группами (CH) . Колебания внутри групп (CH) в значительной степени независимы от колебаний групп (CH) друг относительно друга, так называемых колебаний CC , связанных с изменением относительного расположения атомов углерода. Как те, так и другие колебания могут быть разделены на валентные и деформационные [7]. Наконец, следует отличать „внешние“ деформационные колебания¹ групп (CH) , связанные с их поворотом относительно связей $C—C$, и вращательные колебания вокруг связей $C—C$. Последние в предельном случае отсутствия тормозящих сил переходят в свободное вращение.

¹ Названные так в отличие от „внутренних“ деформационных колебаний, при которых изменяются углы между связями $C—H$ внутри групп CH_2 и CH_3 .

Частоты колебаний различных типов различны по порядку величины, что сильно облегчает интерпретацию спектров.

В табл. 1 приведены данные о типах колебаний для молекул парафинового ряда.

Таблица 1

Тип колебаний	Порядок частот в см ⁻¹	Число колебаний			
		общее	на одну группу		
			СН	СН ₂	СН ₃
Валентные углеродной цепи ν_{CC}	700—1100 (этан 993)	$n - 1$			
Деформационные углеродной цепи δ_{CC}	300—400	$n - 4 + k$			
Валентные группы (СН) $\nu_{СН}$	2800—3000 (радикал СН—2850)		1	2	3
Внутренние деформационные группы (СН) $\delta_{СН}$	1300—1450			1	3
Внешние деформационные группы (СН) $\delta'_{СН}$	800—1200 (этан 827 и 1170)		2	3	2
Вращательные колебания φ	~ 300	$n - 1$ [[$(n - 1 - k) + k$]]			1

В табл. 1 n — число атомов С; k — число групп СН₃. Порядок величины частот различного типа приведен на основании данных об общей структуре спектров молекул парафинового ряда и данных о спектре этана [3], [8].

Числа колебаний, приведенные в таблице, легко определяются из наглядных соображений. Так, движение атома водорода в группе СН имеет три степени свободы, из них одна соответствует изменению расстояния С—Н, т. е. валентному колебанию $\nu_{СН}$, две других — изменению углов между связью С—Н и прилегающими связями С—С, т. е. внешним деформационным колебаниям $\delta'_{СН}$. Ориентация группы СН₂, как целого, относительно связей С—С определяется тремя углами, что дает три колебания $\delta'_{СН}$. Наконец, для группы СН₃, находящейся всегда на конце одиночной связи, помимо двух колебаний $\delta'_{СН}$, возможен поворот группы вокруг связи С—С, что соответствует вращательному колебанию φ . Общее число вращательных колебаний равно числу связей $n - 1$; из них k соответствуют поворотам этих групп, а остальные $n - 1 - k$ — поворотам связей С—С, при которых углы между соседними связями не меняются. Общее число колебаний углеродов (ν_{CC} , δ_{CC} и $n - 1 - k$ колебаний φ) равно, разумеется, $3n - 6$.

Для нормальных парафиновых углеводородов, содержащих две группы СН₃ и $n - 2$ групп СН₂, мы получаем следующие числа колебаний разных типов:

ν_{CC}	δ_{CC}	$\nu_{СН}$	$\delta_{СН}$	$\delta'_{СН}$	φ
$n - 1$	$n - 2$	$2n + 2$	$n + 4$	$3n - 2$	$n - 1$

Валентные колебания разветвленной цепи

Рассмотрим теперь самое грубое приближение, когда учитываются лишь валентные силы взаимодействия соседних атомов и притом эти силы предполагаются квазиуругими. Соответственно потенциальная

Энергия задается в виде суммы квадратов изменений расстояний между соседними атомами.

Для решения задачи о малых колебаниях возможно применение двух методов.

В первом методе за исходные берутся квадратичные выражения для кинетической и потенциальной энергии:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha\beta} \dot{q}_\alpha \dot{q}_\beta, \quad (1)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_a k_a q_a^2, \quad (2)$$

где q_α — изменения расстояний между соседними атомами; $a_{\alpha\beta}$ — коэффициенты, имеющие размерность массы, и k_α — постоянные квазиупругих связей. При этом предполагается, что кинетическая энергия зависит лишь от координат q_α , число которых равно числу связей.

Существенным является, что кинетическая энергия содержит „перекрестные“ члены $a_{\alpha\beta} \dot{q}_\alpha \dot{q}_\beta$, которые учитывают механическую связь между изменениями длины связи α и связи β („Mitschwingung“ по терминологии Мекке [9]). Если бы этих членов не было, то изменение длины каждой связи происходило независимо от изменения других связей и имело частоту $\nu_\alpha = \sqrt{\frac{k_\alpha}{a_{\alpha\alpha}}}$.

Исходя из выражений (1) и (2), мы получаем вековое уравнение для определения частот колебаний ω :

$$\begin{vmatrix} \frac{k_1}{a_{11}} - \omega^2 & -\frac{a_{12}}{\sqrt{a_{11} a_{22}}} \omega^2 & -\frac{a_{13}}{\sqrt{a_{11} a_{33}}} \omega^2 & \dots \\ -\frac{a_{12}}{\sqrt{a_{11} a_{22}}} \omega^2 & \frac{k_2}{a_{22}} - \omega^2 & -\frac{a_{23}}{\sqrt{a_{22} a_{33}}} \omega^2 & \dots \\ -\frac{a_{13}}{\sqrt{a_{11} a_{33}}} \omega^2 & -\frac{a_{23}}{\sqrt{a_{22} a_{33}}} \omega^2 & \frac{k_3}{a_{33}} - \omega^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (3)$$

Неудобство этой формы определителя состоит в том, что все недиагональные члены отличны от нуля и притом содержат ω^2 (даже члены, соответствующие значениям α и β для далеких друг от друга связей). Определитель может быть приведен к более удобной форме, однако, как будет показано ниже (см. раздел „Сравнение обоих методов и т. д.“), изложенный метод имеет принципиальные недостатки.

Другой метод, примененный Бартоломе и Теллером [5] к колебаниям линейной и коленчатой цепочки, состоит в том, что рассматриваются сразу уравнения движения отдельных атомов под действием валентных сил и из них получаются уравнения для изменений q_α расстояний между соседними атомами.

Применим этот метод для произвольной разветвленной цепи, состоящей из n атомов с массами m_1, m_2, \dots, m_n , связанных валентными связями с квазиупругими постоянными k_{ij} , где i и j — номера связанных между собой атомов. Пусть \mathbf{e}_{ij} — единичный вектор, определяющий направление связи ij , считая от атома i к атому j , а q_{ij} — изменение расстояния этих атомов. Тогда валентная сила f_{ij} , действующая на i -й атом со стороны j -го атома, будет

$$f_{ij} = k_{ij} \mathbf{e}_{ij} q_{ij}. \quad (4)$$

Если смещение i -го атома из его равновесного положения есть \mathbf{r}_i

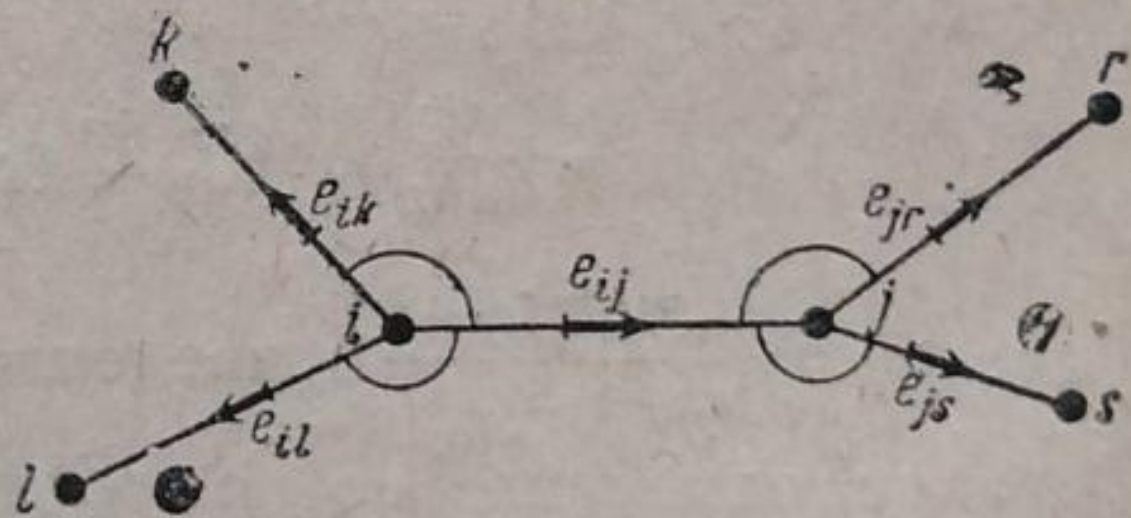


Рис. 1

и этот атом связан с соседними атомами j, k, l и т. д. (рис. 1), то его уравнение движения напишется в виде

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = k_{ij} \mathbf{e}_{ij} q_{ij} + k_{il} \mathbf{e}_{il} q_{il} + k_{im} \mathbf{e}_{im} q_{im} + \dots \quad (5)$$

Аналогично уравнение движения j -го атома под действием сил, связывающих его с атомами i, r, s, \dots (рис. 1), будет

$$m_j \ddot{\mathbf{r}}_j = k_{ji} \mathbf{e}_{ji} q_{ji} + k_{jr} \mathbf{e}_{jr} q_{jr} + k_{js} \mathbf{e}_{js} q_{js} + \dots, \quad (6)$$

где, очевидно,

$$\mathbf{e}_{ji} = -\mathbf{e}_{ij}, \quad k_{ji} = k_{ij}, \quad q_{ij} = q_{ji}. \quad (7)$$

Деля уравнение (5) на m_i , уравнение (6) — на m_j и вычитая из второго первое, получаем, учитывая (7),

$$\left. \begin{aligned} \ddot{\mathbf{r}}_j - \ddot{\mathbf{r}}_i = & -k_{ij} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{e}_{ij} q_{ij} + \\ & + \frac{k_{jr}}{m_j} \mathbf{e}_{jr} q_{jr} + \frac{k_{js}}{m_j} \mathbf{e}_{js} q_{js} + \dots - \\ & - \frac{k_{il}}{m_i} \mathbf{e}_{il} q_{il} - \frac{k_{im}}{m_i} \mathbf{e}_{im} q_{im} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ дает векторное изменение расстояния атомов j и i , а его проекция на направление ij дает, при малых смещениях \mathbf{r}_j и \mathbf{r}_i , изменение q_{ij} величины расстояния атомов j и i , т. е. $\mathbf{e}_{ij} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) = q_{ij}$. Умножая (8) скалярно на \mathbf{e}_{ij} , получаем

$$\begin{aligned} [\mathbf{e}_{ij} (\ddot{\mathbf{r}}_j - \ddot{\mathbf{r}}_i)] = \ddot{q}_{ij} = & -k_{ij} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) q_{ij} + \\ & + \frac{k_{jr}}{m_j} \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{jr} q_{jr} + \frac{k_{js}}{m_j} \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{js} q_{js} + \dots - \\ & - \frac{k_{il}}{m_i} \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{il} q_{il} - \frac{k_{im}}{m_i} \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{im} q_{im} - \dots \end{aligned}$$

Но $\mathbf{e}_{ji} \mathbf{e}_{jr} = -\mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{jr}$ дает косинус угла между связью jr и связью ji , $\mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{il}$ — косинус угла между связью ij и связью il и т. д. Поэтому

$$\begin{aligned} \ddot{q}_{ij} = & -\frac{k_{ij}}{\mu_{ij}} q_{ij} - \frac{k_{jr}}{m_j} \cos(ji, jr) q_{jr} - \frac{k_{js}}{m_j} \cos(ji, js) q_{js} - \dots - \\ & - \frac{k_{il}}{m_i} \cos(ij, il) q_{il} - \frac{k_{im}}{m_i} \cos(ij, im) q_{im} - \dots, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\mu_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$ — приведенная масса атомов i и j . Это уравнение определяет изменение со временем связи ij . Для каждой связи получается подобное уравнение. Будем нумеровать связи в определенном порядке значком α , заменяющим пары значков ij , и обозначим массу m_k , заключенную между связью α (например ij) и связью β (например jr) через $m_{\alpha\beta}$, а угол между связями α и β — через $\gamma_{\alpha\beta}$. Тогда (9) запишется в виде

$$\ddot{q}_\alpha = -\frac{k_\alpha}{\mu_\alpha} q_\alpha - \sum_\beta \frac{k_\beta}{m_{\alpha\beta}} \cos \gamma_{\alpha\beta} q_\beta, \quad (10)$$

$(\alpha = 1, 2, \dots, p),$

где суммирование производится по всем связям β , примыкающим к связи α с той или другой стороны, а значок α пробегает p значений, где p — число связей, равное для случая одиночных связей числу атомов без одного.

Беря q_α в виде $q_\alpha^{(0)} e^{i\omega t}$, получаем

$$(\nu_\alpha^2 - \omega^2) q_\alpha + \sum_{\beta} \frac{k_\beta}{m_{\alpha\beta}} \cos \gamma_{\alpha\beta} q_\beta = 0, \quad (11)$$

$$(a = 1, 2, \dots, p),$$

где $\nu_\alpha^2 = \frac{k_\alpha}{\mu_\alpha}$ — квадрат той круговой частоты, которая получалась бы, если бы каждая связь менялась независимо.

Мы получили систему p уравнений для нахождения p частот ω нормальных колебаний и соответствующих значений q_α . Частоты определяются как корни определителя

$$\begin{vmatrix} \nu_1^2 - \omega^2 & \frac{k_2}{m_{12}} \cos \gamma_{12} & \frac{k_3}{m_{13}} \cos \gamma_{13} \dots \\ \frac{k_1}{m_{12}} \cos \gamma_{12} & \nu_2^2 - \omega^2 & \frac{k_3}{m_{23}} \cos \gamma_{23} \dots \\ \frac{k_1}{m_{13}} \cos \gamma_{13} & \frac{k_2}{m_{23}} \cos \gamma_{23} & \nu_3^2 - \omega^2 \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (12)$$

Недиагональные члены отличны от нуля лишь для соседних связей, что можно получить, формально полагая $\cos \gamma_{\alpha\beta} = 0$ при a и β , не соответствующих соседним связям. Определитель (12) легко можно симметризовать, умножая каждый столбец a на $\frac{1}{\sqrt{k_\alpha}}$, а каждую строку β на

$\sqrt{k_\beta}$; диагональные члены при этом не изменяются, а недиагональные примут вид $\frac{\sqrt{k_\alpha k_\beta}}{m_{\alpha\beta}} \cos \gamma_{\alpha\beta}$. Далее мы имеем

$$\frac{\sqrt{k_\alpha k_\beta}}{m_{\alpha\beta}} = \frac{\sqrt{k_\alpha k_\beta}}{\sqrt{\mu_\alpha \mu_\beta}} \cdot \frac{\sqrt{\mu_\alpha \mu_\beta}}{m_{\alpha\beta}} = \nu_\alpha \nu_\beta \varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (13)$$

где $\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{\sqrt{\mu_\alpha \mu_\beta}}{m_{\alpha\beta}}$ зависит от массы $m_{\alpha\beta}$, заключенной между связями a и β , и от масс $m_{\alpha\gamma}$ и $m_{\beta\delta}$, находящихся на других концах этих связей. Мы имеем

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\frac{m_{\alpha\beta} m_{\alpha\gamma}}{(m_{\alpha\beta} + m_{\alpha\gamma})} \cdot \frac{m_{\alpha\beta} m_{\beta\delta}}{(m_{\alpha\beta} + m_{\beta\delta})} \cdot \frac{1}{m_{\alpha\beta}}} = \sqrt{\frac{m_{\alpha\gamma} m_{\beta\delta}}{(m_{\alpha\beta} + m_{\alpha\gamma})(m_{\alpha\beta} + m_{\beta\delta})}}. \quad (14)$$

Когда промежуточная масса $m_{\alpha\beta}$ велика по сравнению с $m_{\alpha\gamma}$ и $m_{\beta\delta}$, то $\varepsilon_{\alpha\beta}$ мало. Когда все массы одинаковы, $\varepsilon_{\alpha\beta} = 1/2$.

Для недиагональных членов получаем окончательно

$$\omega_{\alpha\beta} = \nu_\alpha \nu_\beta \varepsilon_{\alpha\beta} \cos \gamma_{\alpha\beta}, \quad (15)$$

и определитель принимает вид

$$\begin{vmatrix} \nu_1 - \omega^2 & \omega_{12} & \omega_{13} \dots \\ \omega_{12} & \nu_2 - \omega^2 & \omega_{23} \dots \\ \omega_{13} & \omega_{23} & \nu_3 - \omega^2 \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (16)$$

Определитель (16) совпадает с определителем, который рассматривал Мекке [10], не давший, однако, достаточного обоснования своего метода. Результаты расчетов Мекке, основанные на решении этого определителя [6], являются в данном приближении правильными¹.

Определитель (16) весьма удобен для конкретных применений. Взаимодействуют между собой лишь соседние связи, соответствующие коэффициенты взаимодействия $\omega_{\alpha\beta}$ простым образом связаны с массами атомов и валентными углами согласно (15) и (16). Далее, все ν_α имеют

¹ Хотя интерпретация спектров, сделанная на их основе, неправильна (см. статью II данной серии в этом же выпуске журнала).

простой смысл: это есть частоты колебаний рассматриваемой связи в том случае, если бы других связей не было, т. е. просто имелась бы двухатомная молекула. Наконец, только диагональные члены содержат ω^2 .

Важный частный случай мы получаем, когда все атомы имеют одинаковую массу, все связи одинаковы и все углы между соседними связями также одинаковы. Это приближенно имеет место для валентных колебаний $\nu_{\text{СС}}$ молекул парафинового ряда. Роль колеблющихся атомов играют группы (СН)*.

Мы получаем в данном частном случае из системы (11) систему уравнений

$$(\nu^2 - \omega^2) q_\varepsilon + a\nu^2 \sum_{\beta} q_\beta = 0, \quad (17)$$

$$(\varepsilon = 1, 2, \dots, n-1),$$

где принято во внимание, что $\nu_\varepsilon = \nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{2k}{m}}$; следовательно, $\frac{k_\beta}{m_{\varepsilon\beta}} = \frac{k}{m} = \frac{\nu^2}{2}$, а $\frac{\cos \gamma_{\varepsilon\beta}}{2} = \frac{\cos \gamma}{2}$ обозначен через a .

Так как для четырехвалентного углерода со связями, направленными по тетраэдру, $\cos \gamma = -\frac{1}{3}$, то

$$a = -\frac{1}{6}. \quad (18)$$

Секулярный определитель (16) принимает простой вид

$$\begin{vmatrix} \nu^2 - \omega^2 & a\nu^2 & a\nu^2 \dots \\ a\nu^2 & \nu^2 - \omega^2 & a\nu^2 \dots \\ a\nu^2 \dots & a\nu^2 & \nu^2 - \omega^2 \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0, \quad (19)$$

где недиагональные члены равны $a\nu^2$ для соседних связей и равны нулю во всех прочих случаях.

Эквивалентность обоих методов расчета валентных колебаний для линейной цепочки

Оба метода, изложенные в предыдущем параграфе, исходят из той же самой потенциальной энергии и приводят в случае линейной цепочки к одинаковым результатам. Определители (3) и (12) в этом случае эквивалентны и могут быть получены один из другого. Рассмотрим связь обоих методов в простейшем случае линейной цепочки, состоящей из одинаковых атомов.

Применим первый метод и найдем, прежде всего, кинетическую энергию такой цепочки, выраженную через \dot{q}_α ($\alpha = 1, 2, \dots, n-1$). Если координаты частиц $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, то

$$q_\alpha = x_{\alpha+1} - x_\alpha, \quad (20)$$

а координаты центра тяжести

$$Q = \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^n x_\beta. \quad (21)$$

Выразим обратно x_β через q_α и Q .
Имеем

$$x_\beta = x_1 + \sum_{\alpha=1}^{\beta-1} q_\alpha \quad (22)$$

* Мы пренебрегаем различием масс групп СН, СН₂ и СН₃ и некоторой неравноправностью связей СН₃—СН₃, СН₂—СН₂ и т. д.

И

$$nQ = \sum_{\beta=1}^n \left(x_1 + \sum_{\alpha=1}^{\beta-1} q_{\alpha} \right) = nx_1 + \sum_{\beta=1}^{n-1} (n-\beta) q_{\beta},$$

откуда, подставив x_1 в (22) и заменив β через α , мы получаем:

$$x_{\alpha} = Q - \frac{1}{n} \sum_{\beta=1}^{n-1} (n-\beta) q_{\beta} + \sum_{\beta=1}^{\alpha-1} q_{\beta}. \quad (23)$$

Кинетическую энергию относительного движения мы получим, составляя $\frac{1}{2} \sum m \dot{x}_{\alpha}^2$ и полагая $\dot{Q} = 0$:

$$\begin{aligned} T = \frac{1}{2} m \sum_{\alpha=1}^n \left[\sum_{\beta=1}^{n-1} \sum_{\gamma=1}^{n-1} \frac{(n-\beta)(n-\gamma)}{n^2} \dot{q}_{\beta} \dot{q}_{\gamma} - 2 \sum_{\beta=1}^{n-1} \frac{(n-\beta)}{n} \dot{q}_{\beta} \sum_{\gamma=1}^{\alpha-1} \dot{q}_{\gamma} + \right. \\ \left. + \sum_{\beta=1}^{\alpha-1} \sum_{\gamma=1}^{\alpha-1} \dot{q}_{\beta} \dot{q}_{\gamma} \right] = \frac{1}{2} m \left[\sum_{\beta=1}^{n-1} \sum_{\gamma=1}^{n-1} \frac{(n-\beta)(n-\gamma)}{n} \dot{q}_{\beta} \dot{q}_{\gamma} - \right. \\ \left. - 2 \sum_{\beta=1}^{n-1} \frac{(n-\beta)}{n} \dot{q}_{\beta} \sum_{\gamma=1}^{n-1} (n-\gamma) \dot{q}_{\gamma} + \sum_{\alpha=1}^{n-1} (\dot{q}_1 + \dot{q}_2 + \dots + \dot{q}_{\alpha-1}) (\dot{q}_1 + \right. \\ \left. + \dot{q}_2 + \dots + \dot{q}_{\alpha-1}) \right] = \frac{1}{2} m \left[- \sum_{\alpha=1}^{n-1} \frac{(n-\alpha)^2}{n} \dot{q}_{\alpha}^2 - 2 \sum_{\alpha < \beta} \frac{(n-\alpha)(n-\beta)}{n} \dot{q}_{\alpha} \dot{q}_{\beta} + \right. \\ \left. + \sum_{\alpha=1}^{n-1} (n-\alpha) \dot{q}_{\alpha}^2 + 2 \sum_{\alpha < \beta} (n-\beta) \dot{q}_{\alpha} \dot{q}_{\beta} \right]. \end{aligned}$$

Окончательно получаем:

$$T = \frac{1}{2} m \left[\sum_{\alpha=1}^{n-1} \frac{\alpha(n-\alpha)}{n} \dot{q}_{\alpha}^2 + 2 \sum_{\alpha < \beta} \frac{\alpha(n-\beta)}{n} \dot{q}_{\alpha} \dot{q}_{\beta} \right]. \quad (24)$$

Множитель $m \frac{\alpha(n-\alpha)}{n}$ при \dot{q}_{α} имеет наглядный смысл — это есть приведенная масса молекулы, рассматриваемой как состоящей из двух частей с массами αm и $(n-\alpha) m$, соединенных связью α .

Пользуясь выражением (24) для кинетической энергии и выражением (2) для потенциальной энергии (где $k_1 = k_2 = \dots = k_{n-1} = k$), мы получаем секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} \frac{k}{m} - \frac{n-1}{n} \omega^2 & -\frac{n-2}{n} \omega^2 & -\frac{n-3}{n} \omega^2 & \dots \\ -\frac{n-2}{n} \omega^2 & \frac{k}{m} - \frac{2(n-2)}{n} \omega^2 & -\frac{2(n-3)}{n} \omega^2 & \dots \\ -\frac{n-3}{n} \omega^2 & -\frac{2(n-3)}{n} \omega^2 & \frac{k}{m} - \frac{3(n-3)}{n} \omega^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (25)$$

Если пользоваться вторым методом, то мы сразу получаем, согласно (19)

$$\begin{vmatrix} \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & 0 & \dots \\ -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & \dots \\ -\frac{k}{m} & -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \omega^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0, \quad (26)$$

принимая во внимание, что $v^2 = \frac{2k}{m}$, а $a = \frac{1}{2} \cos \gamma = -\frac{1}{2}$, поскольку $\gamma = \pi$. Этот определитель получается непосредственно из определителя (25), если из удвоенной первой строки последнего вычесть вторую строку, затем из удвоенной второй — сумму первой и третьей, из удвоенной третьей — сумму второй и четвертой и т. д. Если обозначить строки определителя (25) через A_1, A_2, \dots, A_{n-1} , то новые строки будут $2A_1 - A_2, 2A_2 - A_1 - A_3, \dots, 2A_k - A_{k-1} - A_{k+1}, \dots, 2A_{n-1} - A_{n-2}$.

Легко проверить, что результат совпадает с (26), что и доказывает эквивалентность обоих методов в данном случае. Аналогичным образом можно доказать эквивалентность и в общем случае линейной цепочки, состоящей из атомов различной массы. Метод преобразования (25) в (26) может быть применен к конкретным задачам, в которых приходится упрощать определители типа (25).

Сравнение обоих методов расчета валентных колебаний для нелинейной цепочки

При переходе к нелинейной цепочке оба метода расчета перестают быть эквивалентными в силу того, что в основе методов лежат разные предпосылки относительно угловых сил, связанных с изменением углов между связями — обстоятельство, которое в случае линейной цепочки не играет роли (в этом случае углы между связями все равны π и не изменяются при валентных колебаниях).

В первом методе кинетическая энергия (1) считается зависящей лишь от изменений q_α расстояний между атомами, но не от изменений углов между связями, которые, таким образом, считаются постоянными. Это соответствует случаю несгибаемой цепочки, т. е. угловые силы предполагаются большими по сравнению с валентными силами, что, разумеется, совершенно не соответствует действительности.

Во втором методе рассматриваются вторые производные r_i по времени смещений r_i частиц из положения равновесия под действием одних только валентных сил (5). Эти смещения могут происходить в любых направлениях и, следовательно, углы между связями, вообще говоря, будут меняться и притом свободно. Угловые силы, таким образом, предполагаются равными нулю. Мы имеем модель свободно сгибаемой цепочки, что является разумным приближением к действительности, так как угловые силы примерно в 10 раз меньше валентных сил [11]. Конечно, одновременно предполагается, что имеются определенные равновесные значения углов, которые входят в уравнение (10) в качестве параметров. Это и осуществляется малыми угловыми силами.

Мы видим, что для нелинейной цепочки правильное приближение дает только второй метод — метод Бартоломе-Теллера. Получающийся по этому методу определитель (16) (определитель Мекке) соответствует случаю свободно сгибаемой цепочки¹.

Иллюстрируем приведенные соображения на примере нелинейной трехатомной симметричной молекулы (рис. 2). Пусть M — масса центрального атома; m — массы крайних атомов; q_1 и q_2 — изменения равновесных расстояний l от центрального атома до крайних; ε — изменение валентного угла γ ; k — постоянная связей, так что $U = \frac{1}{2} k (q_1^2 + q_2^2)$.

¹ В противоположность утверждению Кольрауша [12], считавшего, что метод Мекке соответствует случаю несгибаемой цепочки.

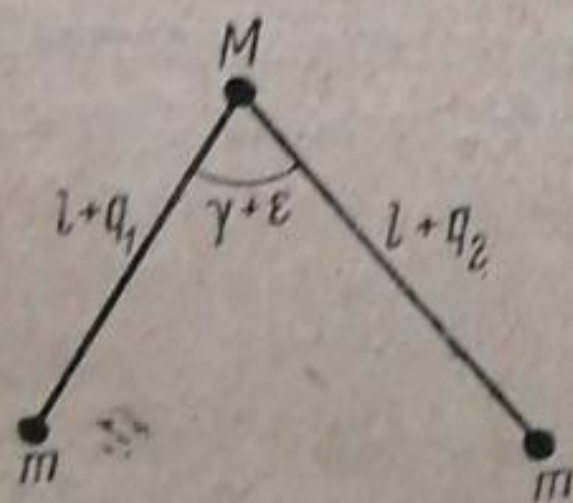


Рис. 2

Применим сперва метод Бартоломе-Теллера.
Согласно (11)

$$\left. \begin{aligned} (\nu^2 - \omega^2) q_1 + \frac{k}{M} \cos \gamma \cdot q_2 &= 0 \\ \frac{k}{M} \cos \gamma \cdot q_1 + (\nu^2 - \omega^2) q_2 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

где

$$\nu^2 = \frac{k}{\mu} \quad \text{и} \quad \mu = \frac{mM}{M+m}.$$

Складывая эти уравнения, получим

$$\left[(\nu^2 - \omega^2) + \frac{k}{M} \cos \gamma \right] (q_1 + q_2) = 0.$$

Отсюда для симметрического нормального колебания

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2) \quad (27)$$

получается

$$\omega_s^2 = \nu^2 + \frac{k}{M} \cos \gamma = \frac{k}{\mu} + \frac{k}{M} \cos \gamma = k \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \cos \gamma \right). \quad (28)$$

Вычитая уравнения для антисимметрического нормального колебания

$$p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2), \quad (29)$$

получаем

$$\omega_a^2 = \nu^2 - \frac{k}{M} \cos \gamma = \frac{k}{\mu} - \frac{k}{M} \cos \gamma = k \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right). \quad (30)$$

Применим теперь первый метод. Кинетическая энергия, выраженная через p_1 , p_2 и ε , имеет вид (вывод дан в приложении, стр. 471):

$$\begin{aligned} T = & \frac{1}{2} \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \dot{p}_1^2 + \frac{1}{\sqrt{2}} l \frac{m^2}{M_0} \sin \gamma \dot{p}_1 \dot{\varepsilon} + \\ & + \frac{1}{2} \frac{l^2 Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \dot{\varepsilon}^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right)} \dot{p}_2^2, \end{aligned} \quad (31)$$

где $M_0 = M + 2m$ — полная масса молекулы.

Потенциальная энергия в рассматриваемом приближении

$$U = \frac{1}{2} k (q_1^2 + q_2^2) = \frac{1}{2} k (p_1^2 + p_2^2). \quad (32)$$

При $\dot{\varepsilon} = 0$, т. е. для несгибаемой молекулы, сразу получаем частоты колебаний

$$\omega_s^2 = k \frac{M_0}{Mm^2} \frac{1}{\left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right)}, \quad (33)$$

$$\omega_a^2 = k \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right). \quad (34)$$

В то время как антисимметрическая частота получается та же, что и раньше [в случае полностью сгибаемой молекулы (30)], симметрическая частота получается другая [за исключением линейного случая, когда $\cos \gamma = -1$ и (28) и (33) становятся тождественными и равными $\frac{k}{m}$].

Правильный результат (28) легко получается и при кинетической энергии (31), если в ней сохранить члены с $\dot{\varepsilon}$. Из (31) и (32) получаем секулярный определитель

$$\begin{vmatrix} k - \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \omega^2 & -\frac{1}{\sqrt{2}} l \frac{m^2}{M_0} \sin \gamma \cdot \omega^2 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} l \frac{m^2}{M_0} \sin \gamma \cdot \omega^2 & -\frac{l^2}{2} \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & k - \frac{1}{\left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right)} \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (35)$$

Для антисимметрической частоты получается, разумеется, прежнее выражение (U не содержит членов с $p_2 \gamma$), а симметрическая частота определяется из уравнения

$$\begin{aligned} & - \left[k - \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \omega^2 \right] \frac{1}{2} \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \omega^2 - \\ & - \frac{1}{2} \frac{m^4}{M_0^2} \sin^2 \gamma \cdot \omega^4 = 0. \end{aligned} \quad (36)$$

Один корень будет равен нулю, что находится в согласии с предположением об отсутствии угловых сил (U не зависит от ε), а для другого корня получаем

$$\omega^2 \left[\frac{M^2 m^4}{M_0^2} \left(\frac{1}{\mu^2} - \frac{1}{M^2} \cos^2 \gamma \right) - \frac{m^4}{M_0^2} \sin^2 \gamma \right] = k \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \cos \gamma \right).$$

Множитель при ω^2 в левой части равен

$$\begin{aligned} \frac{m^4}{M_0^2} \left[\frac{M^2}{\mu^2} - \cos^2 \gamma - \sin^2 \gamma \right] &= \frac{m^4}{M_0^2} \left[\frac{(M+m)^2}{m^2} - 1 \right] = \\ &= \frac{m^4}{M_0^2} \cdot \frac{M(M+2m)}{m^2} = \frac{Mm^2}{M_0}, \end{aligned}$$

следовательно,

$$\omega^2 = k \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \cos \gamma \right), \quad (37)$$

что в точности совпадает с (28). Этого и следовало ожидать, так как учет зависимости кинетической энергии от ε , при отсутствии зависимости потенциальной энергии от ε , соответствует случаю свободно сгибаемой молекулы. Если для потенциальной энергии взять выражение

$$U = \frac{1}{2} k (p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2} cl^2 \varepsilon^2, \quad (38)$$

то в определителе (35) нужно заменить $-\frac{l^2}{2} \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \omega^2$ на $cl^2 - \frac{l^2}{2} \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \omega^2$ и вместо нулевого корня уравнения (36) мы получим отличное от нуля решение ω_0^2 , соответствующее деформационным колебаниям.

Приведенный пример показывает, насколько удобнее при рассмотрении валентных колебаний применять метод Бартоломе-Теллера. Результат, который сразу получается по этому методу, требует сложных вычислений, если выводить выражение для кинетической энергии и учитывать изменение угловых переменных.

В заключение отметим, что в методе Бартоломе-Теллера условия сохранения движения центра тяжести и сохранения полного момента количества движения при малых колебаниях учитываются автоматически. В самом деле, из (5) мы получаем, суммируя по всем частицам,

$$\sum_{i=1}^n m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n m_i \dot{\mathbf{r}}_i = 0 \quad (39)$$

и

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times m_i \dot{\mathbf{r}}_i = 0, \quad (40)$$

так как силы, действующие на i -ю частицу со стороны j -й и на j -ю частицу со стороны i -й, при суммировании взаимно уничтожаются.

Выводы

Показано, что для расчета валентных колебаний разветвленной цепочки наиболее удобным является метод Бартоломе-Теллера. При помощи этого метода получен определитель Мекке для валентных колебаний и выяснено, что он соответствует модели свободно сгибаемой цепочки. Произведено сравнение результатов, получаемых для различных моделей в частном случае трехатомной симметричной молекулы.

Приложение. Вывод уравнения (31) для кинетической энергии колебания трехатомной молекулы

Кинетическая энергия трехатомной симметричной молекулы равна

$$T = \frac{1}{2} m (\dot{\rho}_1^2 + \dot{\rho}_2^2) + \frac{1}{2} M \dot{\rho}_3^2, \quad (1)$$

где ρ_1 и ρ_2 — радиус-векторы атомов с массой m , а ρ_3 — радиус-вектор атома с массой M . Введем новые координаты

$$\mathbf{r}_1 = \rho_2 - \rho_1; \quad \mathbf{r}_2 = \rho_3 - \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (2)$$

где \mathbf{r}_2 определяет положение третьей частицы относительно центра тяжести первых двух (координаты Якоби [13, 14]). После отделения движения центра тяжести получаем

$$T = \frac{1}{2} \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2} \frac{2mM}{M_0} \dot{\mathbf{r}}_2^2, \quad (3)$$

где $M_0 = M + 2m$.

Момент количества движения относительно центра тяжести в этих же координатах будет

$$\mathbf{M} = \mathbf{r}_1 \times \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}_1 + \mathbf{r}_2 \times \frac{2mM}{M_0} \dot{\mathbf{r}}_2. \quad (4)$$

Задача трех тел сводится к задаче двух тел с приведенными массами $\frac{m}{2}$ и $\frac{2mM}{M_0}$.

Так как колебания нелинейной трехатомной молекулы плоские, то достаточно рассмотреть кинетическую энергию движения в плоскости $\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2$. Выберем эту последнюю за плоскость xu и направим ось y по оси симметрии молекулы (рис. 3, равновесная конфигурация обозначена пунктиром). Кинетическая энергия примет вид

$$T = \frac{1}{2} \frac{m}{2} (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2) + \frac{1}{2} \frac{2mM}{M_0} (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2). \quad (5)$$

Смещения x_1, y_1, x_2, y_2 из положений равновесия показаны на рис. 3. Для равновесной конфигурации молекулы \mathbf{r}_1 направлено по оси x и равно по величине $2a$, а \mathbf{r}_2 направлено по оси y и равно h .

Выражение (4) включает энергию вращения молекулы вокруг оси z , перпендикулярной плоскости молекулы. Мы исключим это вращение, полагая $M_z = 0$. Согласно (4)

$$M_z = \frac{m}{2} (r_{1x} \dot{r}_{1y} - r_{1y} \dot{r}_{1x}) + \frac{2mM}{M_0} (r_{2x} \dot{r}_{2y} - r_{2y} \dot{r}_{2x}),$$

где $r_{1x} = 2a + x_1, r_{1y} = y_1, r_{2x} = x_2, r_{2y} = h + y_2$.

Заменяя приближенно (для малых колебаний) составляющие \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 их равновесными значениями, мы получим

$$\frac{m}{2} 2ay_1 - \frac{2mM}{M_0} hx_2 = 0,$$

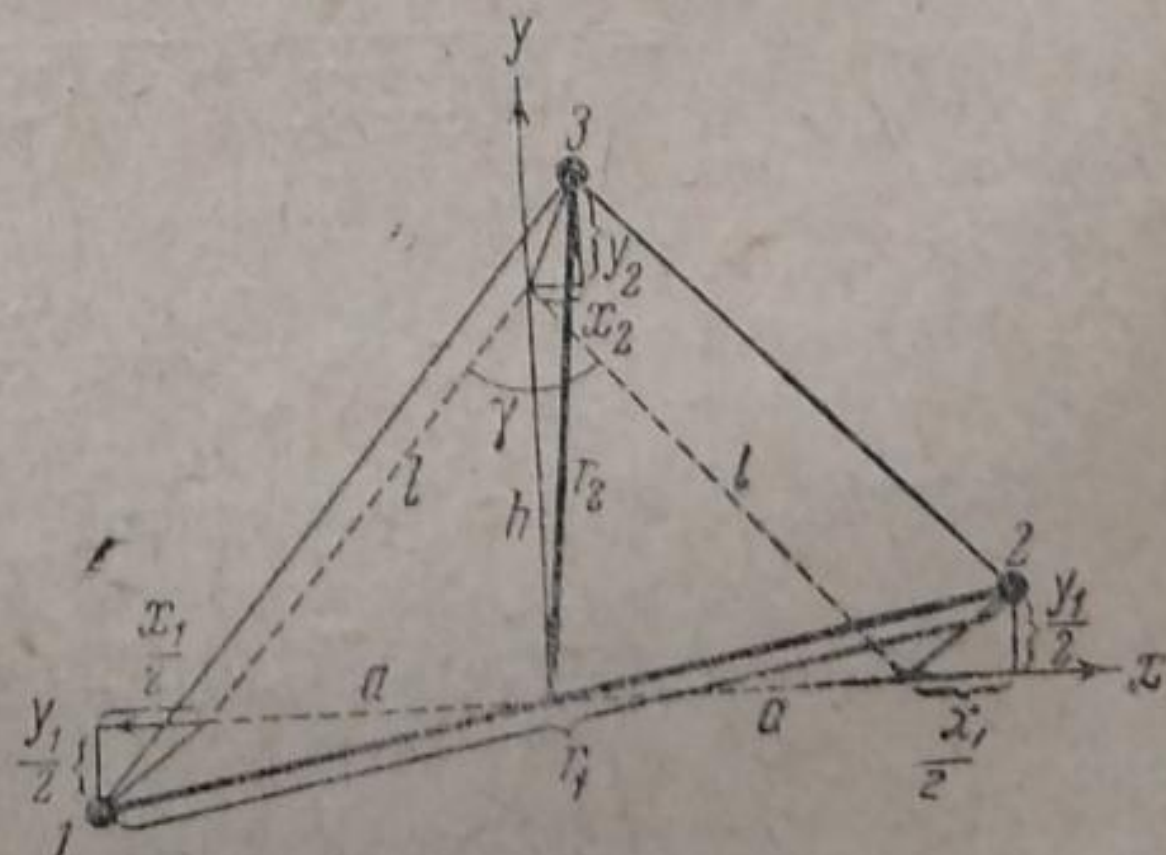


Рис. 3.

откуда

$$\dot{y}_1 = \frac{2M}{M_0} \frac{h}{a} \dot{x}_2 = \frac{2M}{M_0} \operatorname{ctg} \frac{\gamma}{2} \dot{x}_2. \quad (6)$$

Подставляя в (5), получаем

$$T = \frac{1}{2} \frac{m}{2} \dot{x}_1^2 + \frac{1}{2} \frac{2mM}{M_0} \dot{y}_2^2 + \frac{1}{2} \frac{2mM}{M_0} \left(1 + \frac{M}{M_0} \operatorname{ctg}^2 \frac{\gamma}{2}\right) \dot{x}_2^2. \quad (7)$$

Введем новые координаты. Представим расстояния r_{13} , r_{23} и r_{12} атомов 1 и 3, 2 и 3, 1 и 2 соответственно в виде

$$r_{13} = l + q_1; \quad r_{23} = l + q_2; \quad r_{12} = 2a + q_3, \quad (8)$$

где l и $2a$ — равновесные значения расстояний, а q_1 , q_2 и q_3 — их изменения. Приближенно имеем (рис. 3):

$$q_1 = \frac{x_1}{2} \sin \frac{\gamma}{2} + \frac{y_1}{2} \cos \frac{\gamma}{2} + x_2 \sin \frac{\gamma}{2} + y_2 \cos \frac{\gamma}{2},$$

$$q_2 = \frac{x_1}{2} \sin \frac{\gamma}{2} - \frac{y_1}{2} \cos \frac{\gamma}{2} - x_2 \sin \frac{\gamma}{2} + y_2 \cos \frac{\gamma}{2},$$

$$q_3 = x_1.$$

Отсюда

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x_1 \sin \frac{\gamma}{2} + 2y_2 \cos \frac{\gamma}{2} \right), \quad (9)$$

$$p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y_1 \cos \frac{\gamma}{2} + 2x_2 \sin \frac{\gamma}{2} \right). \quad (10)$$

Из соотношения

$$r_{12}^2 = r_{13}^2 + r_{23}^2 - 2r_{13} r_{23} \cos(\gamma + \varepsilon), \quad (11)$$

где ε — изменение валентного угла γ , приближенно получаем, пользуясь (8),

$$2a \cdot q_3 = lq_1 + lq_2 - lq_2 \cos \gamma - lq_1 \cos \gamma + l^2 \sin \gamma \cdot \varepsilon$$

и, следовательно, так как $\frac{l}{a} = \frac{1}{\sin \frac{\gamma}{2}}$,

$$x_1 = q_3 = \frac{1}{2} (q_1 + q_2) \frac{(1 - \cos \gamma)}{\sin \frac{\gamma}{2}} + \frac{1}{2} \frac{l \sin \gamma}{\sin \frac{\gamma}{2}} \varepsilon.$$

Отсюда

$$x_1 = \sqrt{2} \sin \frac{\gamma}{2} \cdot p_1 + l \cos \frac{\gamma}{2} \cdot \varepsilon. \quad (12)$$

Из (9) и (12) получаем

$$\begin{aligned} y_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\cos \frac{\gamma}{2}} p_1 - \frac{1}{2} \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2} x_1 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\cos \frac{\gamma}{2}} p_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\gamma}{2} \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2} \cdot p_1 - \frac{l}{2} \cos \frac{\gamma}{2} \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2} \cdot \varepsilon, \end{aligned}$$

откуда

$$y_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \frac{\gamma}{2} \cdot p_1 - \frac{l}{2} \sin \frac{\gamma}{2} \cdot \varepsilon. \quad (13)$$

Наконец, из (10) и (6) следует

$$\dot{p}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2M}{M_0} \operatorname{ctg} \frac{\gamma}{2} \cos \frac{\gamma}{2} + 2 \sin \frac{\gamma}{2} \right) \dot{x}_2 = \sqrt{2} \sin \frac{\gamma}{2} \left(1 + \frac{M}{M_0} \operatorname{ctg}^2 \frac{\gamma}{2} \right) \dot{x}_2$$

или

$$x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sin \frac{\gamma}{2}} \frac{1}{\left(1 + \frac{M}{M_0} \operatorname{ctg}^2 \frac{\gamma}{2} \right)} \dot{p}_2. \quad (14)$$

Подставляя (12), (13) и (14) в (7), мы получаем

$$T = \frac{1}{2} \frac{m}{2} \left(\sqrt{2} \sin \frac{\gamma}{2} \cdot \dot{p}_1 + l \cos \frac{\gamma}{2} \cdot \dot{\varepsilon} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{2mM}{M_0} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \frac{\gamma}{2} \cdot p_1 - \frac{l}{2} \sin \frac{\gamma}{2} \cdot \dot{\varepsilon} \right)^2 +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \frac{2mM}{M_0} \frac{1}{2} \frac{\left(1 + \frac{M}{M_0} \operatorname{ctg}^2 \frac{\gamma}{2}\right)}{\sin^2 \frac{\gamma}{2} \left(1 + \frac{M}{M_0} \operatorname{ctg}^2 \frac{\gamma}{2}\right)^2} \dot{p}_2^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2} 2 \sin^2 \frac{\gamma}{2} + \frac{2mM}{M_0} \frac{1}{2} \cos^2 \frac{\gamma}{2} \right) \dot{p}_1^2 + \\
& + \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2} l^2 \cos^2 \frac{\gamma}{2} + \frac{2mM}{M_0} \frac{l^2}{4} \sin^2 \frac{\gamma}{2} \right) \dot{\varepsilon}^2 + \\
& + \frac{1}{2} 2l \cos \frac{\gamma}{2} \sin \frac{\gamma}{2} \left(\frac{m}{2} \sqrt{2} - \frac{2mM}{M_0} \frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \dot{p}_1 \dot{\varepsilon} + \frac{1}{2} \frac{1}{\frac{mM}{M_0} \left(\sin^2 \frac{\gamma}{2} + \frac{M}{M_0} \cos^2 \frac{\gamma}{2} \right)} \dot{p}_1^2.
\end{aligned}$$

Коэффициенты легко преобразовать к более удобному виду, например:

$$\begin{aligned}
& \frac{m}{2} 2 \sin^2 \frac{\gamma}{2} + \frac{2mM}{M_0} \frac{1}{2} \cos^2 \frac{\gamma}{2} = \frac{Mm^2}{M_0} \left[\frac{M_0}{Mm} \sin^2 \frac{\gamma}{2} + \frac{1}{m} \cos^2 \frac{\gamma}{2} \right] = \\
& = \frac{Mm^2}{M_0} \left[\frac{M+m}{Mm} \sin^2 \frac{\gamma}{2} + \frac{m}{Mm} \sin^2 \frac{\gamma}{2} + \frac{M+m}{Mm} \cos^2 \frac{\gamma}{2} - \frac{m}{Mm} \cos^2 \frac{\gamma}{2} \right] = \\
& = \frac{Mm^2}{M_0} \left[\frac{M+m}{Mm} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right] = \frac{Mm^2}{M_0} \left[\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right],
\end{aligned}$$

где

$$\mu = \frac{mM}{M+m}.$$

Преобразуя аналогично и другие коэффициенты, мы получаем искомое выражение для кинетической энергии:

$$\begin{aligned}
T = & \frac{1}{2} \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \dot{p}_1^2 + \frac{1}{2} \frac{l^2}{2} \frac{Mm^2}{M_0} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{M} \cos \gamma \right) \dot{\varepsilon}^2 + \\
& + \frac{1}{\sqrt{2}} l \sin \gamma \frac{m^2}{M_0} \dot{p}_1 \dot{\varepsilon} + \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{M} \cos \gamma \right)} \dot{p}_2^2.
\end{aligned} \tag{15}$$

Ленинград

Государственный оптический институт
Лаборатория молекулярной спектроскопии

Поступило в редакцию
8 февраля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Та-You-Wu, A. Kiang, J. Chem. Phys., **7**, 178, 1939.
2. M. de Hemptinne, C. Manneback, Proc. Ind. Acad. Sci., **9**, 286, 1939.
3. F. Stitt, J. Chem. Phys., **7**, 297, 1939.
4. C. Ingold и др., J. Chem. Soc. Lond., 971, 1936.
5. E. Bartholomé, E. Teller, Z. phys. Chem., **B 19**, 366, 1932.
6. R. Mecke, Z. physik. Chem., **B 36**, 347, 1937.
7. R. Mecke, Handb. der. chem. Phys., **9**, Die Struktur mehratomiger Molekeln, стр. 350, 1934.
8. J. Karweil, K. Schäfer, Z. physik. Chem., **B 40**, 382, 1938.
9. R. Mecke, Z. Physik, **99**, 217, 1936.
10. R. Mecke, Z. Physik, **104**, 291, 1937.
11. К. Kohlrusch, „Der Smekal-Raman-Effekt“, Ergänzungsband, стр. 132, 1938.
12. Там же, стр. 155.
13. М. Ельяшевич, ЖЭТФ, **5**, 232, 1936.
14. М. Ельяшевич, Труды ГОИ, **12**, вып. 106, стр. 44, 1938.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

II. ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ МОЛЕКУЛ ПАРАФИНОВОГО РЯДА

Б. И. Степанов

Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния парафиновых углеводородов исследовались в большом числе работ. Однако до сих пор мы не обладаем ни экспериментальными, ни теоретическими данными, позволяющими выяснить свойства колебаний таких молекул. Приписывание частот к определенному типу колебаний производилось лишь для простейших соединений [1, 2] и не дало однозначного результата. Между тем оно имеет очень большое значение для выяснения природы связей в органических соединениях и для спектрального органического анализа, развивающегося в последнее время. Для решения этой последней задачи необходимо найти частоты, характерные только для данного изомера. Важнейшей задачей является также предсказание спектров вещества, получение которых экспериментально практически не представляется возможным (изомеры нонана).

В предыдущей работе [3] данной серии было уже указано, что полная совокупность частот данной молекулы может быть приближенно разбита на валентные и деформационные частоты колебаний углеродной цепи и колебаний групп (СН). В настоящей работе исследуются валентные колебания атомов углерода при предположении, что они не зависят от колебаний (СН). Сравнение с опытом показывает, что это предположение неправильно и дает лишь грубое приближение. Учет влияния колебаний групп (СН) будет проведен в следующих статьях данной серии.

Нормальные парафины

Теоретический расчет частот колебаний углеводородов был произведен Бартоломе и Теллером [4] для случая нормальных парафинов и Мекке [2] для изомеров бутана, пентана и гексана. На рис. 1 приведены значения частот, вычисленные по методу Бартоломе и Теллера. Данные Мекке приведены ниже в табл. 1 вместе со вновь вычисленными данными для спектров изомеров гептана и некоторых изомеров октана.

При вычислении частот, произведенном Бартоломе и Теллером, предполагалось, что среднее (за время колебания) значение угла между двумя связями С—С равно тетраэдрическому, т. е. $\cos \gamma = -\frac{1}{3}$. Для связи С—С Бартоломе и Теллер использовали значение частоты, найденное для этана, содержащего лишь одну такую связь. При этом они предполагали, что воздействие колебаний (СН) на эту связь не играет значительной роли.

Сравнение с опытом показывает, что однозначного соответствия между теоретическими и экспериментальными значениями частот не наблюдается даже в простейшем случае молекулы пропана. Вместо ожидаемых частот $\omega_1 = 907$ и $\omega_2 = 1073$ в раман-спектре найдены частоты 870, 940 и 1050. Кроме этих частот, в инфракрасном спектре наблюдаются частоты 735

и 750 [1]. Кольрауш и Коппл [1] предположили, что частоте ω_1 соответствует экспериментальная частота 870, а частоте ω_2 — частота 1050. Появления других частот они не объяснили совершенно. Мекке [2] предположил, что частоте ω_2 должна соответствовать частота 940, и также не дал интерпретации других частот.

Аналогичные трудности встретились и при приписывании частот молекулы бутана. Вместо теоретических ожидаемых $\omega_1 = 869$, $\omega_2 = 993$ и $\omega_3 = 1092$ наблюдаются частоты 785, 838, 952, 978, 1057, 1070 в раман-спектре и частоты 689, 750, 892, 1004 в инфракрасной области. Мекке предположил, что трем теоретическим частотам связи С—С соответствуют частоты 838 и 979 и ненаблюдаемая частота в области 908 см^{-1} . Все остальные частоты он также не интерпретировал. Кольрауш и Коппл предложили гипотезу о существовании двух нормальных бутанов с различной взаимной ориентацией углеродных связей друг относительно друга

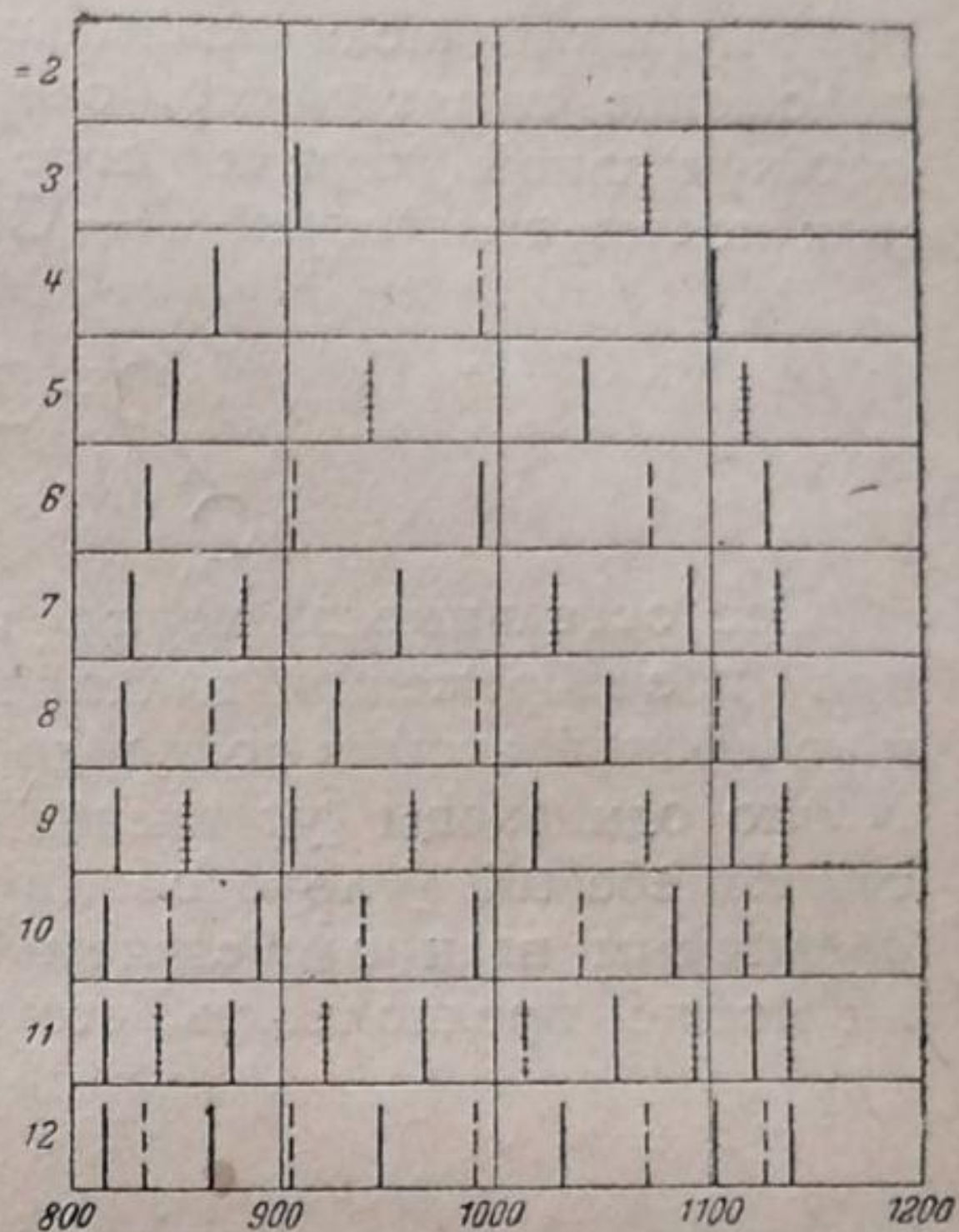
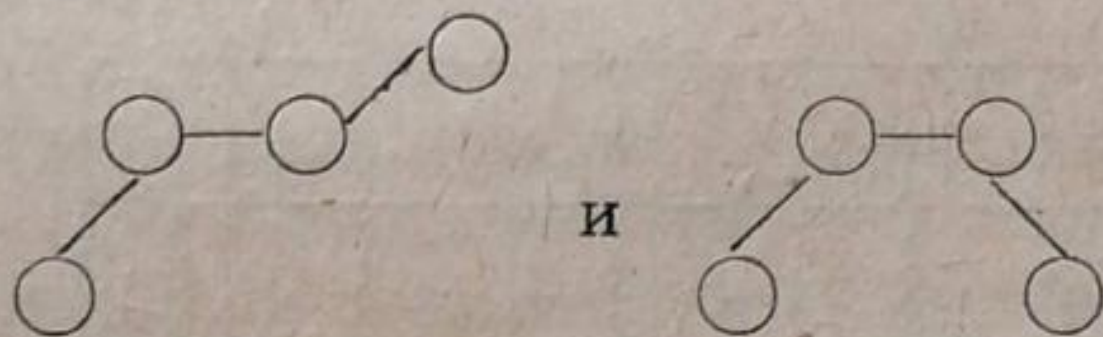


Рис. 1

Каждый из таких бутанов обладает своими частотами и общее число частот, которые можно приписать нормальному бутану, повышается до шести. Конкретное сопоставление частот колебаний у Кольрауша и Коппля, так же как и для пропана, отличается от сопоставления, сделанного Мекке.

Остановимся несколько подробнее на данных Мекке. Решения уравнения (17) статьи I имеет для любой молекулы вид

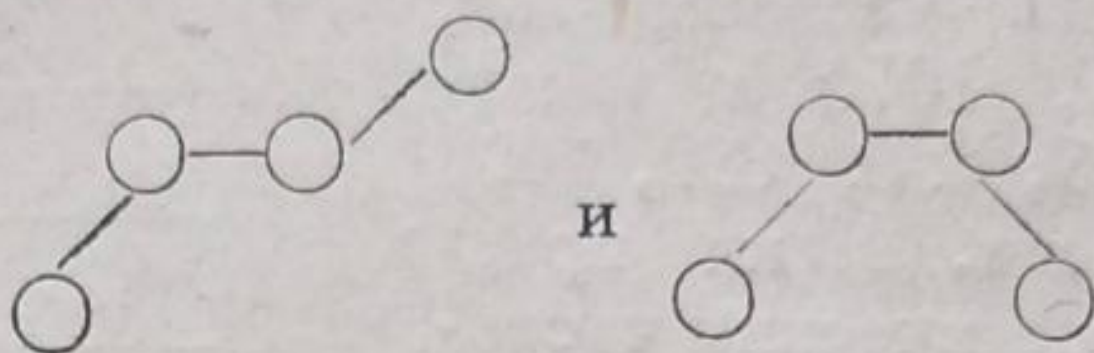
$$\omega_i^2 = \nu^2 (1 + ax_i),$$

где x_i различно для различных частот. Мекке вычислил значения x_i для частот изомеров бутана, пентана и гексана. Сопоставляя вычисленные значения x_i (для 11 молекул) с экспериментально наблюдаемыми частотами, он получил значения постоянных $\nu = 908$ и $a = -0,11$. Однако его сопоставление совершенно произвольно и, как и в случае нормальных пропана и бутана, ничем не обосновано.

Мекке полностью пренебрег влиянием воздействия частот колебаний (СН) и, вместо выяснения характера этого воздействия, пытался уложить частоты в теоретическую, заведомо неполную схему. То, что сделанное Мекке сопоставление частот не соответствует действительности, видно из неправильного значения a , полученного им. Для молекулы со связями, образующими тетраэдрические углы друг с другом, a должно быть очень близко к $-1/6$, т. е. $-0,17$, и нет никаких оснований предполагать, что колебание приводит к изменению a до $-0,11$. Заведомо неправильное значение получено Мекке и для частоты связи С—С: $\nu = 908$.

В этане соответствующая частота равна 993. Увеличение числа связей С—С в более сложных молекулах не может привести к столь большому изменению сил, действующих между соседними атомами углерода. Кроме того, Мекке предположил, что частоты углеродной цепочки не превышают 1000 см^{-1} . Это также, повидимому, неправильно.

Гипотеза о наличии двух нормальных бутанов, сделанная Кольраушем и Копплем, соответствует определенным физическим свойствам молекулы. Последними работами по изучению теплоемкости этана [5] было доказано, что так называемого свободного вращения групп CH_3 вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ не существует. Потенциальная энергия может иметь минимум лишь при ограниченном числе взаимных расположений групп CH_3 . Аналогичное положение имеет место, очевидно, и для других молекул. Минимумом потенциальной энергии могут обладать не более двух различных взаимных положений связей $\text{C}-\text{C}$



Все остальные значения углов не дают устойчивой молекулы. Однако при пренебрежении взаимодействием колебаний углеродной цепочки и колебаний атомов водорода частоты цепи в обоих случаях будут совершенно одинаковы [уравнения (17) статьи I совпадают]. Различие в частотах колебаний углеродов двух бутанов может быть обусловлено лишь различным взаимодействием колебаний групп CH_2 и CH_3 . Однако вряд ли можно предполагать, что это различие может вызвать расщепление

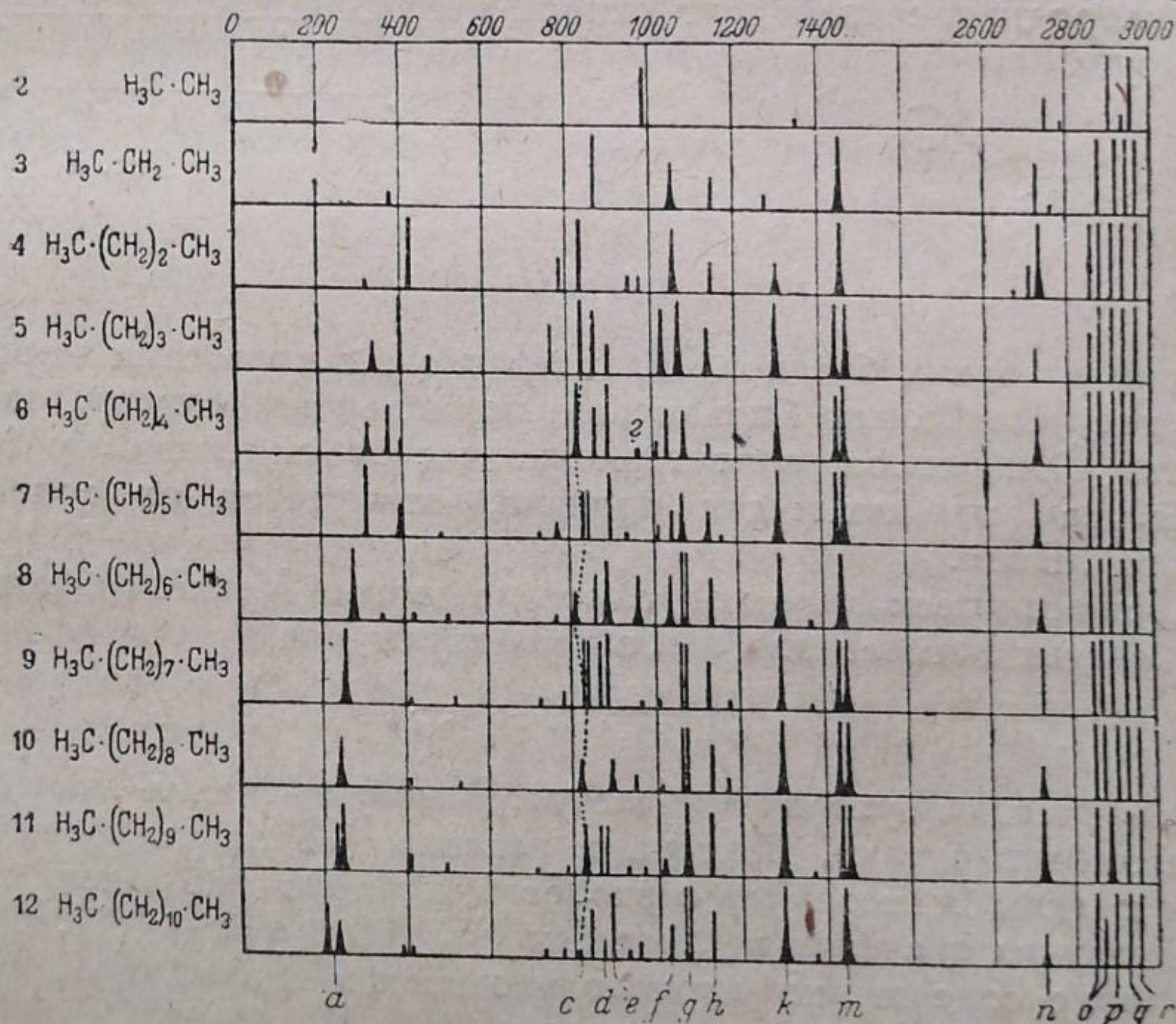


Рис. 2

частот до 53 см^{-1} , как это предположено Кольраушем и Копплем для частот 838 и 785. Вероятнее всего, что одна из этих частот не может быть приписана колебаниям углеродов. Тот факт, что распространение идеи Кольрауша и Коппля на случай пентана и других более сложных молекул оказалось практически невозможным, подтверждает искусственность ее применения и в случае бутана.

На рис. 2 приведены раман-спектры нормальных парафинов [1]. В настоящее время нас интересует область от 700 см^{-1} до 1200 см^{-1} , в пределах которой несомненно лежат все углеродные частоты. Сравнение с теоретической схемой (рис. 1) показывает, что никакого удовлетворительного совпадения не имеется. Основная причина состоит в сильном взаимодействии с внутренними деформационными колебаниями групп CH_2 и CH_3 (частоты 1300 и 1442) и с внешними деформационными колебаниями,

область частот которых совпадает с областью частот углеродной цепи. Последнее заключение сразу объясняет, почему в области $700-1200 \text{ см}^{-1}$ лежали лишние частоты, которые не входили ни в схемы Мекке, ни в схему Кольрауша и Коппля; оно сделано на основании аналогии со спектром этана, где точное приписывание всех частот [6, 7, 8] привело к выводу, что частоты внешних деформационных колебаний имеют значения $\nu_1 = 827$ и $\nu_2 = 1170$. Усложнение молекулы приводит к увеличению числа линий, связанных с колебаниями групп (СН) относительно связей С—С, но не может привести к изменению области частот.

Простые качественные соображения позволяют оценить характер влияния колебаний (СН) на изменение частот углеродной цепи. Большинство частот деформационных колебаний групп (СН) больше частот С—С. Воздействие этих частот будет сводиться к отталкиванию (согласно обычным правилам взаимодействия уровней). Контур границы частот углеродной цепи, вычисленный Бартоломе и Теллером (рис. 3, а), должен значительно измениться и потерять свою симметрию (рис. 3, б). Следовательно, максимальная частота колебаний атомов углерода должна быть для всех нормальных парафинов почти одинакова (за исключением этана и, может быть, пропана). Она, очевидно, должна быть значительно ниже частоты 1185, вычисленной без учета взаимодействия.

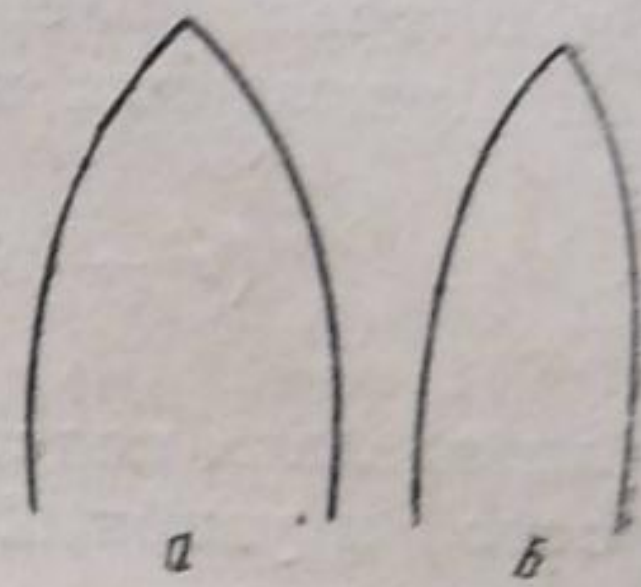


Рис. 3

В спектрах парафинов, изображенных на рис. 2, можно обнаружить две линии, обладающие этими свойствами: $\omega \cong 1070 (g)$ и $\omega \cong 1135 (h)$. Вторая линия должна быть отброшена, так как она принадлежит, по всей видимости, к внешним деформационным колебаниям СН, как это следует из подробного анализа спектра этана [6, 7, 8]. Первая линия является максимальной частотой колебания углеродной цепочки при любом количестве атомов. Данная идентификация линий совпадает с идентификацией этой линии в пропане и бутане, сделанной Кольраушем и Копплем¹.

Рассмотрение рис. 3 и особенно данных о спектре алкоголей, приведенных в другой статье Кольрауша и Коппля [10], и сравнение их с теоретически ожидаемыми частотами (рис. 1) позволяет установить еще одну особенность спектров. Частота $\sim 990 \text{ см}^{-1}$ обладает заметной интенсивностью лишь у молекул с четным числом атомов углерода. Это ожидалось и из теоретических расчетов (рис. 1). Таким образом можно правильно приписать еще одну линию в раман-спектре парафинов.

Левый край частот углеродной цепи находится в области, предсказываемой теорией, хотя численного совпадения почти не имеется. Это подтверждает предположение о том, что изменение контура границы этих частот (рис. 3) весьма значительно в области больших частот и мало в области малых.

Попытка приписать остальные линии в области $700-1200$ наталкивается пока на непреодолимые трудности. Ряд линий должен быть отнесен к внешним деформационным колебаниям (СН). Возможно, что многие близкие линии вследствие большого взаимодействия колебаний углеродной цепочки и внешних деформационных колебаний (СН) вообще не могут быть приписаны к определенному типу колебаний.

¹ Ее косвенное подтверждение следует также из работы Губо [9], который изучал спектры алкоголей, весьма похожие на спектры парафинов; при растворении в них хлорнокислых солей Губо обнаружил смещение только одной линии g . Не пытаясь истолковать причины этого явления, можно, однако, утверждать, что колебание g должно обладать каким-то физическим свойством, принципиально отличающим его от всех других. Естественно предположить, что этим свойством является наибольшая частота колебаний углеродной цепи. Предположение Губо о том, что частота g дает колебание радикала ОН относительно углеродного остатка, неверно, так как в спектре алкоголей, согласно Бартоломе и Теллеру [4], такой частоты не существует.

Вычисление частот колебаний изогептанов и изооктанов

В предыдущем параграфе мы видели, что теоретические значения частот, вычисленные для нормальных парафинов, не согласуются с экспериментом. Однако их вычисление имело тот смысл, что они дали качественную картину общего расположения линий; кроме того, они создают исходную базу для учета влияния деформационных колебаний групп (СН). Мы уже упоминали, что Мекке проделал такие же вычисления для случая изобутана, изопентанов и изогексанов. Однако немногочисленность этих данных не дает возможности исследования общих качественных свойств спектров изопарафинов. Численные же значения, полученные Мекке, заведомо не могут совпадать с экспериментальными частотами. В данном параграфе проведено вычисление частот для изогептанов и некоторых колебаний тех изооктанов, спектр которых уже известен¹. При вычислениях необходимо решать систему уравнений (17) статьи I:

$$(\nu^2 - \omega^2) q_k + a\nu^2 \sum q_l = 0; \quad (k=1, 2 \dots n-1). \quad (1)$$

Если сделать подстановку $\nu^2 - \omega^2 = -a\nu^2 x$, то уравнение примет более простой и удобный для вычислений вид:

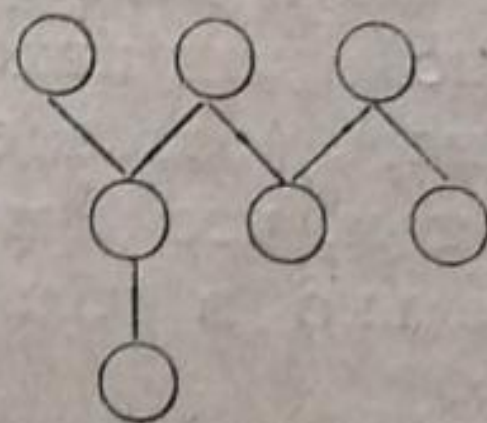
$$-q_k \cdot x + \sum q_l = 0; \quad (k=1, 2 \dots n-1), \quad (2)$$

где q_k и q_l — изменение длины связей С—С при колебаниях. Суммирование производится по всем связям l , имеющим со связью k общий атом углерода.

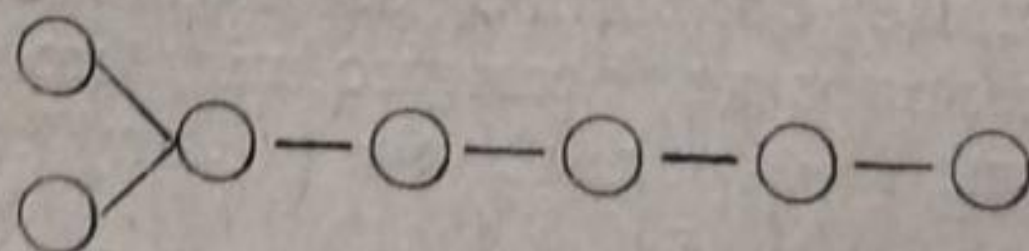
Приравнивая определитель уравнения (2) нулю, можно вычислить значения x и перейти к частоте по формуле

$$\omega_i = \nu \sqrt{1 + ax_i}. \quad (3)$$

В случае изогептанов необходимо решить уравнение 6-й степени, что было бы чрезвычайно затруднено, если бы система уравнений (2) не обладала известными свойствами симметрии, позволяющими иногда разбить это уравнение на несколько других более низкой степени. Следует подчеркнуть, что это симметрия уравнений, описывающих валентные колебания, а не симметрия реальных молекул. Молекула 2-метилгексана имеет, например, вид



и не имеет никаких свойств симметрии. Однако уравнения (2) для такой молекулы полностью совпадают с уравнениями для колебаний другой молекулы

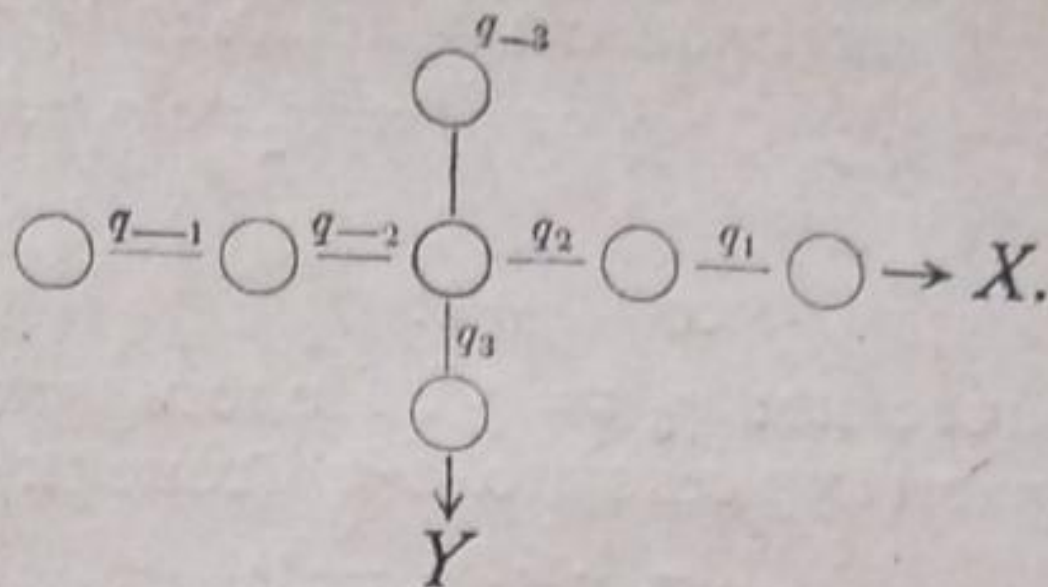


обладающей осью вращения второго порядка.

Остановимся вкратце на методах решения уравнений (2) для различных случаев.

¹ Мекке [1] упоминал, что подробные вычисления сделаны им и для изогептанов. Однако прошло два года, появился экспериментальный материал о спектрах изогептанов, а результаты этих вычислений не опубликованы.

3,3-диметилпентан



Молекула обладает двумя взаимноперпендикулярными осями вращения второго порядка. В соответствии с различной симметрией, решения уравнений (2) можно разделить на:

1) Решение антисимметрическое относительно оси X

$$q_1 = q_2 = q_{-2} = q_{-1} = 0; \quad q_{-3} = -q_3.$$

Система шести уравнений сводится к одному уравнению относительно q_3 . Вычисление дает $x = -1$ [в уравнении (2)].

2) Решения антисимметрические относительно оси Y

$$q_3 = q_{-3} = 0; \quad q_1 = -q_{-1}; \quad q_2 = -q_{-2}.$$

Система шести уравнений сводится к двум уравнениям относительно q_1 и q_2 . Решение дает два корня

$$x = -1,62; \quad x = 0,62.$$

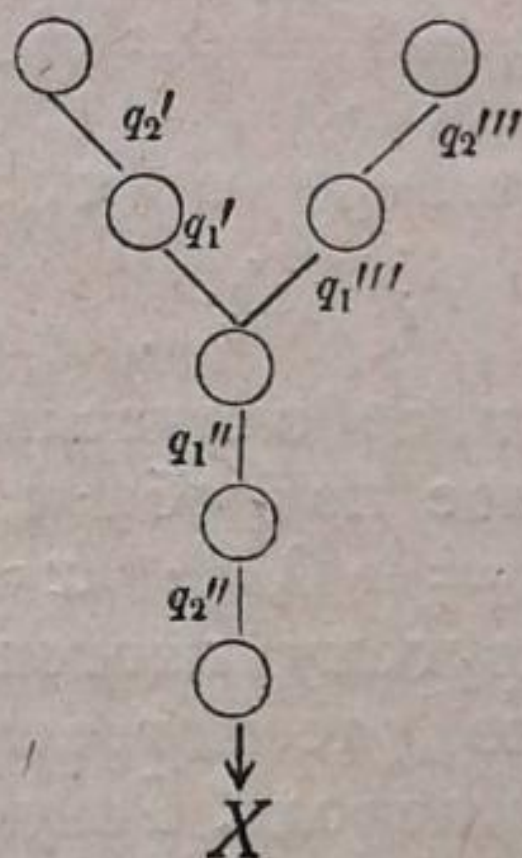
3) Решения симметрические относительно X и Y

$$q_1 = q_{-1}; \quad q_2 = q_{-2}; \quad q_3 = q_{-3}.$$

Система уравнений приводит к кубическому уравнению относительно ω^2 . Точные его решения:

$$x = 3,16; \quad x = -1,39; \quad x = 0,23.$$

3-этилпентан



В молекуле имеется ось симметрии третьего порядка. Следовательно, два решения будут вырождены.

1) Полносимметрическое решение

$$q_2' = q_2'' = q_2'''; \quad q_1' = q_1'' = q_1''.$$

Система шести уравнений превращается в систему двух уравнений:

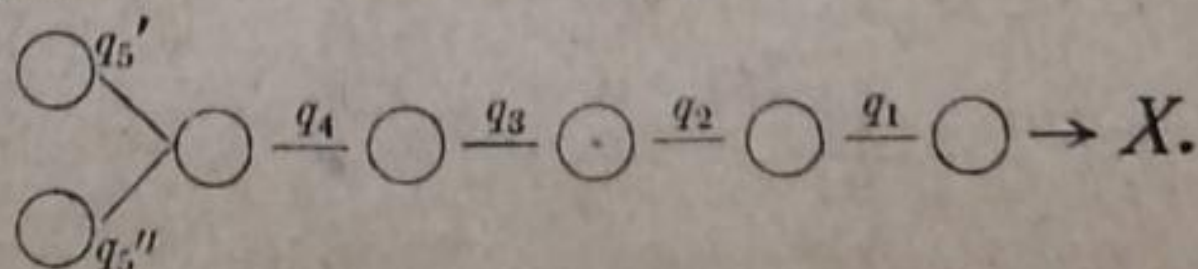
$$x = 2,41; \quad x = -0,41.$$

2) Двукратно вырожденные решения. Антисимметрия относительно оси X (или любой другой):

$$q_1' = -q_1''; \quad q_2' = -q_2''.$$

Решение квадратного уравнения дает $x = -1,62; x = 0,62$.

2-метилгексан



Молекула обладает осью второго порядка.

1) Решение антисимметрическое относительно вращения вокруг оси X :

$$q_5' = -q_5''; \quad q_4 = q_3 = q_2 = q_1 = 0.$$

Решение одного уравнения дает

$$x = -1.$$

2) Решения симметрические: $q_5' = q_5''$. Подставляя это значение в уравнение (2), мы превращаем уравнение 6-й степени в систему уравнений

$$\begin{aligned} -q_1 x + q_2 &= 0 \\ q_1 - q_2 x + q_3 &= 0 \\ q_2 - q_3 x + q_4 &= 0 \\ q_3 - q_4 x + 2q_5 &= 0 \\ q_4 - (x-1)q_5 &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Эту систему уравнений можно решить совершенно точно, если применить методику, использованную Бартоломе и Теллером [4] при вычислении частот нормальных парафинов с одним атомом Cl, J, Br... на конце. В нашем случае уравнения для симметричных колебаний двух атомов, образующих разветвление, будут аналогичны уравнениям для молекулы, у которой на связи q_5 было привешено сразу два атома углерода. Система уравнений (3) может быть решена, если положить

$$\begin{aligned} q_1 &= \sin \frac{2\pi}{\lambda}; \quad q_2 = \sin \frac{4\pi}{\lambda}; \quad q_3 = \sin \frac{6\pi}{\lambda}; \quad q_4 = \sin \frac{8\pi}{\lambda}; \\ q_5^* &= 2q_5 = \sin \frac{10\pi}{\lambda}; \quad \omega^2 = \nu^2 \left(1 + 2a \cos \frac{2\pi}{\lambda} \right); \quad x = 2 \cos \frac{2\pi}{\lambda}. \end{aligned}$$

Значение постоянной λ определяется из последнего уравнения системы (3). Небольшие преобразования дают:

$$\frac{2q_5}{q_4} = \frac{\sin \frac{10\pi}{\lambda}}{\sin \frac{8\pi}{\lambda}} = \frac{1}{\cos \frac{2\pi}{\lambda} - \frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Оно имеет 4 корня. Если искать решения (3) в виде

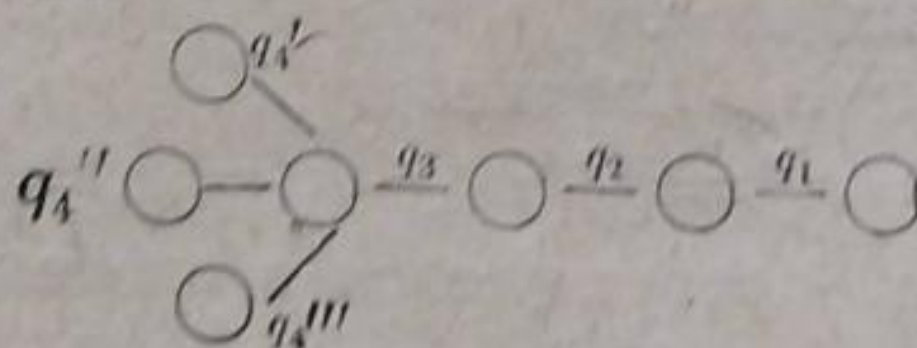
$$q_i = \text{sh} \frac{2\pi i}{\lambda}$$

и решать уравнение (4) для гиперболических функций, то можно получить и последний корень. Более подробные вычисления дают:

$$x = -1,77; \quad x = -1,00; \quad x = +0,18; \quad x = 1,36; \quad x = 2,23 \text{ (гиперб.)}$$

Прежде чем перейти к другому изогептану, необходимо отметить, что подобным методом можно рассмотреть весь ряд молекул с разветвлением у второго атома углерода. Результаты подобных вычислений для молекул 2-метилгептана и 2-метилоктана будут приведены ниже.

2,2-диметилпентан



Эта молекула обладает осью симметрии третьего порядка. В данном случае имеется:

1) Два вырожденных колебания

$$\begin{aligned} q_4' &= a \cdot \cos 120^\circ = -\frac{a}{2} \\ q_4'' &= a \cdot \cos 240^\circ = -\frac{a}{2} \quad q_1 = q_2 = q_3 = 0 \\ q_4''' &= a \cdot \cos 360^\circ = a \end{aligned}$$

и

Таблица 1
Вычисленные частоты углеродной цепи

Схема молекул	Относительные положения линий	Частоты					
		$x = 0$ $\omega/\nu = 1$					
		$x = -1$ $\omega/\nu = 1,080$	1				0,913
		$x = -1,41$ $\omega/\nu = 1,111$	0	1,41			0,875
	²	$x = -1(2B)$ $\omega/\nu = 1,080$			2		0,816
		$x = -1,62$ $\omega/\nu = 1,127$	-0,62		+0,62		+1,62 0,855
		$x = -1,48$ $\omega/\nu = 1,117$	-1		0,31		2,17 0,799
	³	$x = -1(3B)$ $\omega/\nu = 1,080$					3 0,708
		$x = -1,73$ $\omega/\nu = 1,135$	-1	0	+1	1,73	0,844
		$x = -1,68$ $\omega/\nu = 1,132$	-1	-0,53	1	2,21	0,795
		$x = -1,62$ $\omega/\nu = 1,127$	-1,30	0	0,62	2,30	0,785
	²	$x = -1,52$ $\omega/\nu = 1,120$	-1 (1B)		0,43	3,09	0,696
	²	$x = -1,56$ $\omega/\nu = 1,123$	-1 (2B)		1	2,56	0,757
		$x = -1,80$ $\omega/\nu = 1,140$	-1,24		-0,44	0,44	1,24 0,891 1,80 0,837
		$x = -1,77$ $\omega/\nu = 1,138$	-1 (2B)	0,18	1,36		2,23 0,793
		$x = 2,32$ $\omega/\nu = 0,783$					
	²	$x = -1,70$ $\omega/\nu = 1,133$	-1 (2B)		-0,50	1,12	3,11 0,694
		$x = 2,62$ $\omega/\nu = 0,752$					
	²	$x = -1,73$ $\omega/\nu = 1,135$	-1 (2B)		-0,41	1,73	2,41 0,774
		$x = -1,68$ $\omega/\nu = 1,132$	-1,39		-1	0,23	0,62 0,947 3,16 0,688
	²	$x = -1,62(2B)$ $\omega/\nu = 1,127$			-0,41	0,62 (B)	2,41 0,774
	³	$x = -1,59$ $\omega/\nu = 1,125$			-1 (3B)	3,34	3,20 0,684

$$q_4' = a \cdot \sin 120 = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$q_4'' = a \cdot \sin 240 = -a \frac{\sqrt{3}}{2} \quad q_1 = q_2 = q_3 = 0.$$

$$q_4''' = a \cdot \sin 360 = 0$$

Подстановка этих значений q в уравнения (2) дает частоту $x = -1$.

2) Симметрические колебания

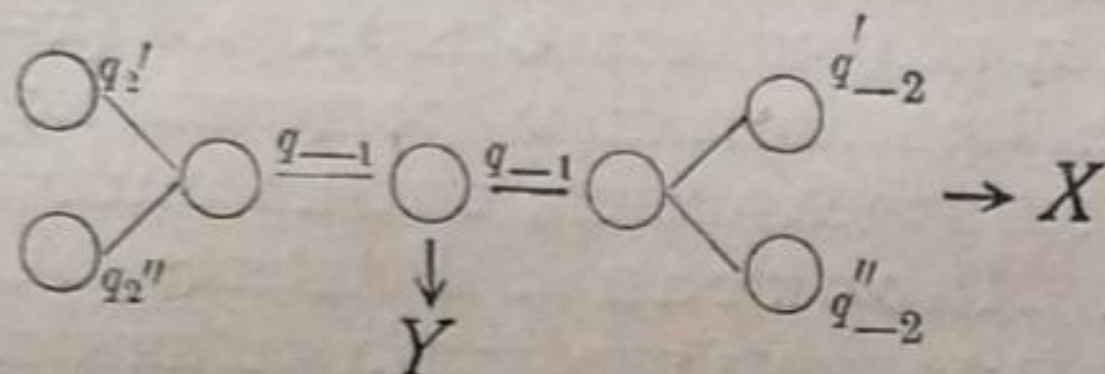
$$q_4' = q_4'' = q_4'''.$$

Система шести уравнений превращается в систему четырех уравнений. Точное решение этой системы можно провести по методу, обоснованному для предыдущей молекулы. Идея состоит в том, что эти уравнения такие же, как для молекул, у которых на одной связи q_4 привешены три атома углерода. Решение тригонометрического и гиперболического уравнения дает для x_i :

$$x = -1,70; \quad x = -0,50; \quad x = 1,12; \quad x = 3,11.$$

Аналогично решаются задачи и для других цепочек с двумя разветвлениями у второго атома углерода (2,2-диметилгексана и т. д.).

2,4-диметилпентан



В молекуле имеются две взаимноперпендикулярные оси симметрии.

1) Решение антисимметрическое относительно осей X и Y :

$$q_2' = -q_2'' = -q_{-2}' = q_{-2}''; \quad q_1 = -q_{-1} = 0; \quad x = -1.$$

2) Решения антисимметрическое относительно оси X и симметрическое относительно оси Y :

$$q_2' = -q_2'' = q_{-2}' = -q_{-2}''; \quad q_1 = q_{-1} = 0; \quad x = -1.$$

3) Решения антисимметрическое относительно оси Y и симметрическое относительно оси X :

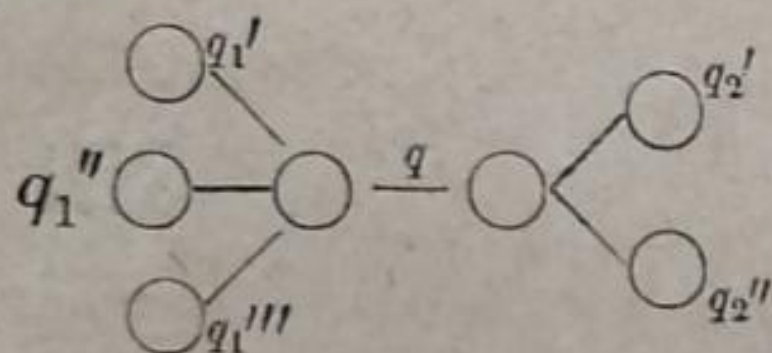
$$q_2' = q_2'' = -q_{-2}' = -q_{-2}''; \quad q_1' = -q_{-1}; \quad x = \pm 1,73.$$

4) Решения полносимметрические

$$q_2' = q_2'' = q_{-2}' = q_{-2}''; \quad q_1' = q_1''; \quad x = 2,41; \quad x = -0,41.$$

Эту задачу, а также задачи для других молекул подобного типа (2,5-диметилгексан) можно было бы решить и другим методом, обоснованным при рассмотрении молекулы 2-метилгексана. Отличие состоит в том, что решениями уравнений (2) будут не только $\sin \frac{2\pi}{\lambda} i$, но и $\cos \frac{2\pi}{\lambda} i$.

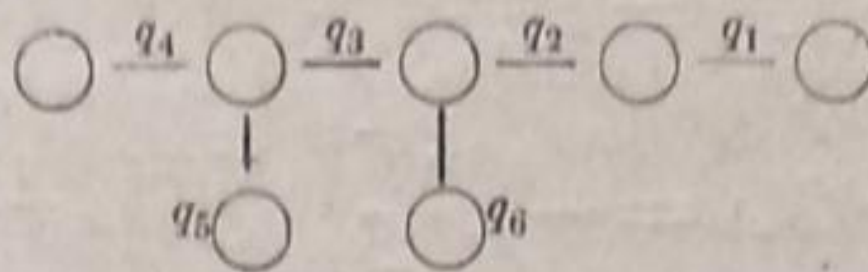
2,2,3-триметилбутан



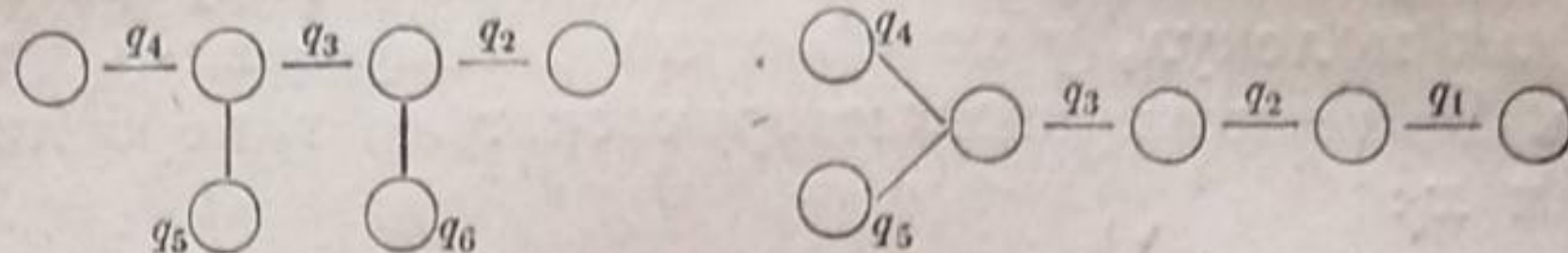
Так как q_1 и q_2 друг с другом не взаимодействуют, то можно рассматривать их симметрию относительно q отдельно.

Группа q_1 имеет ось третьего порядка. Как и для молекулы 2-диметилгексана имеется вырожденное решение $x = -1$. Группа q_2 имеет антисимметрическое колебание $x = -1$. Для симметрического колебания ($q_1' = q_1'' = q_1'''$; $q_2' = q_2''$) подстановка в уравнение (2) дает систему трех уравнений. Решения: $x = -1,59$; $x = 3,20$; $x = 1,34$.

2,3-диметилпентан



Все изогептаны, рассмотренные до сих пор, допускали точное решение. В данном случае система шести уравнений не имеет симметрии и разделение уравнений на группы невозможно. Необходимо использовать приближенные методы. Сущность их сводится к прибавлению одной связи С—С к молекуле, частоты и характер нормальных колебаний которой полностью известны, и рассмотрению их взаимодействия. В данном случае в качестве основания для приближения связи С—С могут служить две молекулы изогексана



В первом случае надо добавить связь q_1 , во втором — связь q_6 .

Вычисления были проделаны в обоих случаях. Они дали разный результат. Это показывает, что приближенные методы надо применять весьма осторожно. Однако одна из частот, а именно частота, обладающая наибольшим значением x , получилась одинаковой ($x=2,61$). Это и следовало ожидать, так как приближенные решения хороши в тех случаях, когда решения в нулевом приближении сильно отличаются друг от друга.

3-метилгексан. Изооктаны. Решение задачи для молекулы 3-метилгексана возможно также лишь приближенными методами. Расчеты дают для наименьшей частоты $x=2,32$. Такими же приближенными, а в некоторых случаях и точными методами были найдены значения наименьшей частоты для всех изооктанов, спектры которых известны из эксперимента. Соответствующие данные приведены в табл. 4.

Характерные особенности спектров изопарафинов

В табл. 1 приведены значения x и частоты ω , вычисленные Мекке¹ для изомеров бутана, пентана и гексана, и автором — для изомеров гептана. Значение постоянной связи С—С не задано. Числа, стоящие над линиями, обозначают степень выражения частот.

Таб

Зависимость частот $\frac{\omega}{\nu}$

n			
0	0,816	0,708	0,708
1	0,799	0,757	0,696
2	0,795	0,774	0,694
3	0,793	0,781	
4	0,792	0,784	
5	0,791	0,788	
6	0,791	0,791	0,693
Предел Область	0,799—0,791	0,757—0,791	0,696—0,693

¹ Мекке вычислял значения ω , исходя из предположения, что $a = -0,11$. В таблице ω вычислено по правильной формуле $\omega = \nu \sqrt{1 - \frac{1}{6} x}$.

Наиболее существенный результат заключается в том, что изопарафины обладают частотой $\omega < 0,800 \nu$, отсутствующей в нормальных парафинах. Положение этой частоты связано со степенью разветвленности молекулы и должно играть значительную роль в спектральном анализе.

Прежде чем перейти к сравнению вычисленных и экспериментальных значений, рассмотрим некоторые закономерности в смещениях этой линии при переходе от одного углеводорода к другому. В табл. 2 и 3 приведены значения частот для изопарафинов, различающихся либо по длине цепочки, либо по степени разветвленности. Число n обозначает число связей, добавленных к молекуле, изображенной над каждым столбцом. Из рассмотрения табл. 2 следует, что при увеличении длины цепи, для данной формы разветвленности, частота быстро стремится к пределу. По мере увеличения длины цепи спектр молекулы теряет свою индивидуальность. Этот факт находится в очень хорошем согласии с экспериментальными результатами. Каждому типу разветвления можно приписать свою весьма узкую область частот (в особенности если отбросить первый член ряда, обладающий несколько отличной частотой).

В настоящее время произведены вычисления наименьших частот лишь для некоторых изооктанов. Поэтому число типов в разветвлениях, приведенных в табл. 2 и 3, невелико. Так как значение этой наименьшей частоты может быть получено приближенными методами с большой степенью точности, то расчет частот любых типов разветвленности не очень труден. Наличие закономерностей при переходе от одной молекулы к другой позволит иногда находить возможные области частот для изомеров нонана и декана даже без вычислений. Подобные вычисления намечено произвести в дальнейшем.

Перейдем теперь к сравнению с опытом.

Во втором столбце табл. 4 приведены вычисленные значения наименьшей частоты колебаний атомов углерода, в третьем и четвертом — экспериментальные частоты в этой области спектра [1, 2, 11, 12]. Частоты третьего столбца должны быть сопоставлены вычисленной частоте. Эти частоты должны обладать большой интенсивностью, так как они соответствуют полносимметрическим колебаниям. Наличие значительного количества частот в области $700-850 \text{ см}^{-1}$, которые не могут быть отнесены

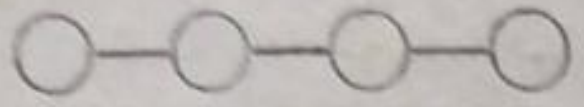

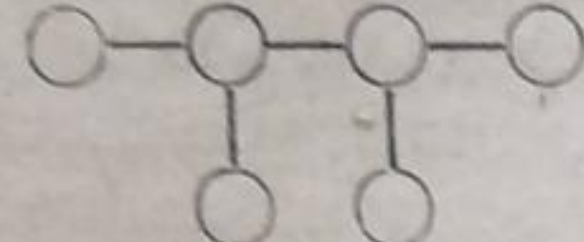
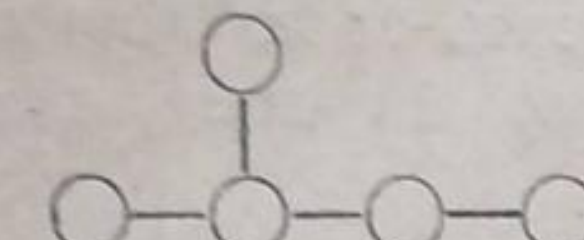
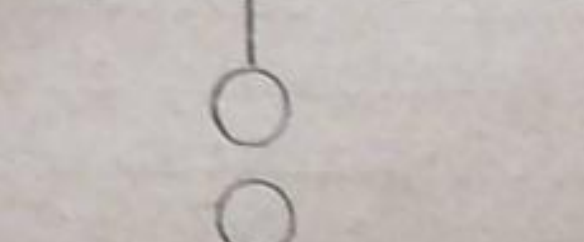
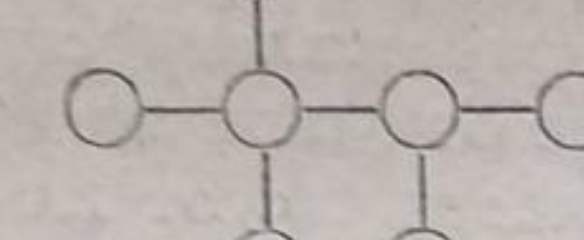
таблица 2

от длины углеродной цепи

0,626 0,671 0,686 0,690	0,799 0,785 0,783 0,781	0,757 0,751 0,748	0,774
0,693 0,671—0,693	0,780 0,785—0,780	0,746 0,751—0,746	0,768 0,774—0,768

к колебаниям атомов углерода, подтверждает предположение о расположении частот внешних деформационных колебаний групп (CH) и в этой области.

Таблица 3
Зависимость частоты от степени
разветвленности цепи

	x	$\frac{\omega}{\nu}$
	1,41	0,875
	2,17	0,799
	2,56	0,757
	3,09	0,696
	3,20	0,684
	3,65	0,626

Сравнение чисел второго и третьего столбцов показывает, что совпадение частот не очень хорошее. Этого и следовало ожидать, в виду наличия взаимодействия с внешними (и может быть внутренними) деформационными колебаниями групп (СН), не учтенного при вычислениях. Однако в ряде случаев, а именно при наименьших значениях частоты углеродной цепочки, взаимодействие должно быть сравнительно малым (оно убывает обратно пропорционально величине $\nu_{СС} - \nu_{СН}$), и можно ожидать совпадения вычисленных и экспериментальных частот. В пятом столбце отмечены реальные случаи таких ожидаемых совпадений. Если предположить, что соответствующие им колебания полностью независимы от колебаний групп (СН), можно вычислить истинную величину ν , характеризующую связь С—С. В результате получаем

$$\nu = 1012 \pm 15 \text{ см}^{-1}.$$

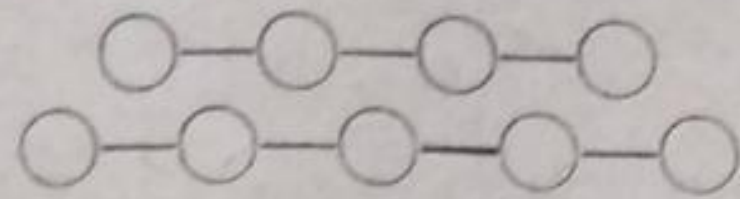
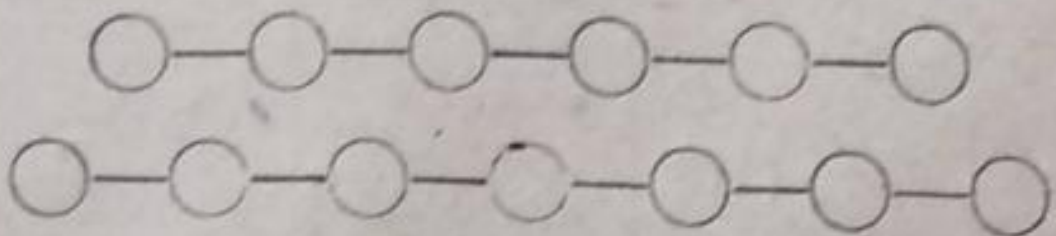
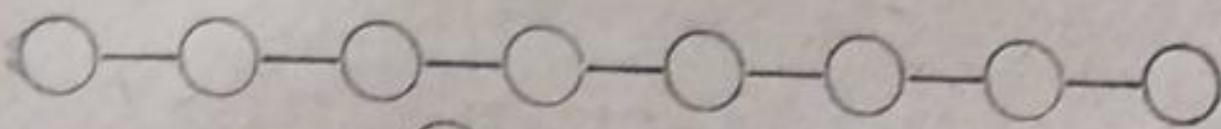
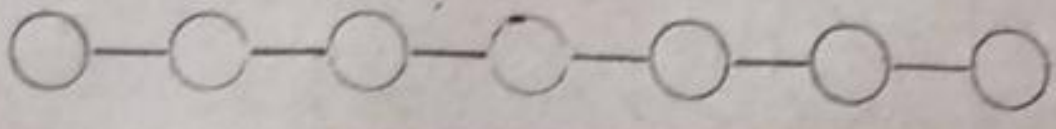
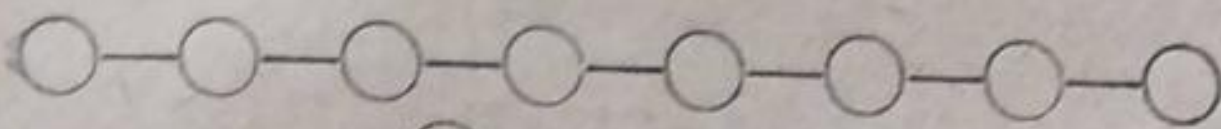
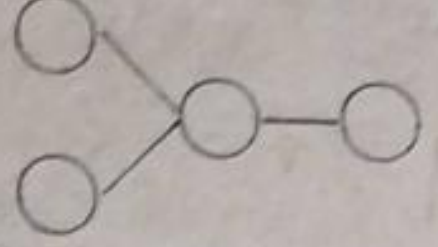
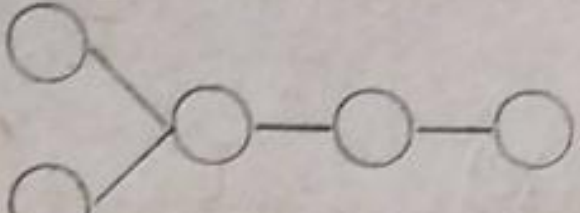
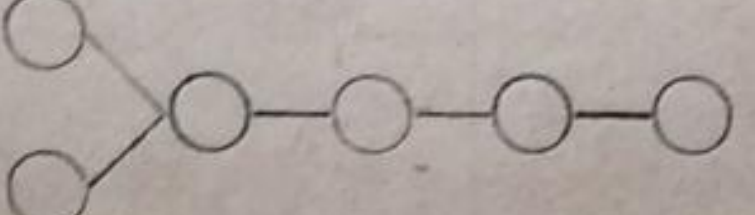
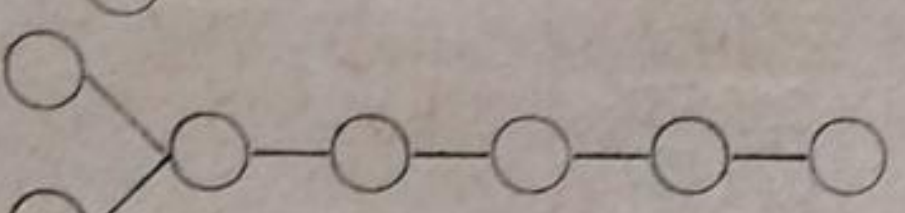

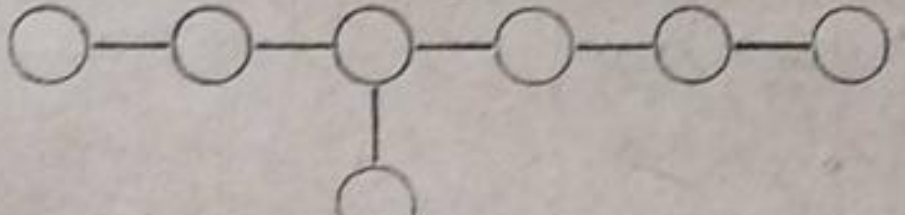
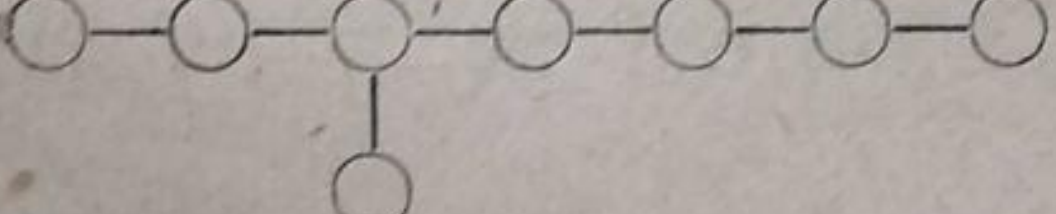
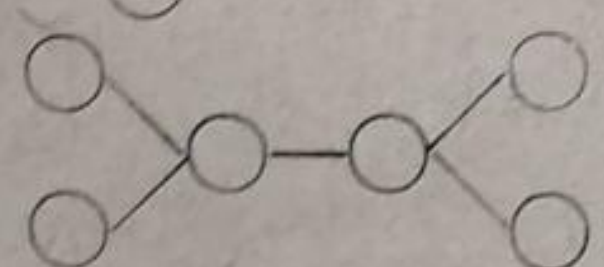
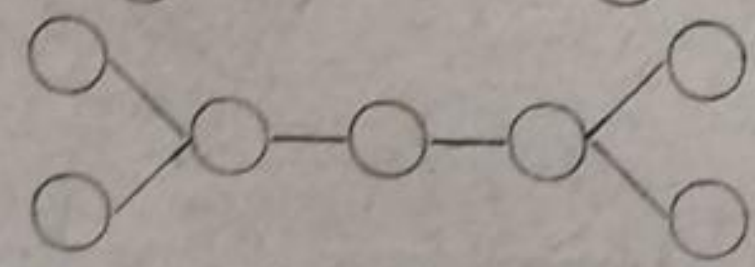
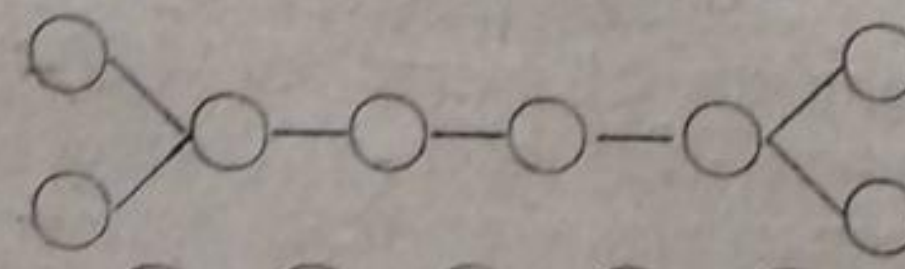
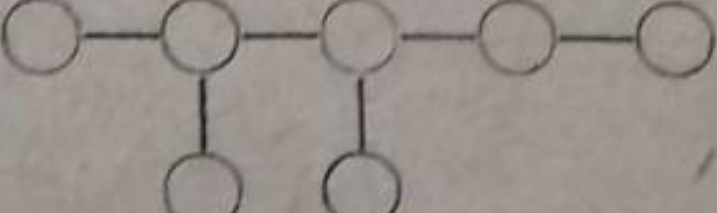
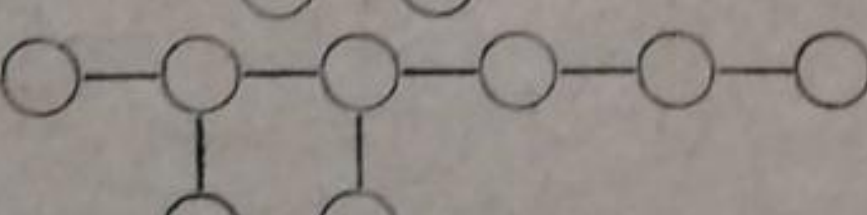
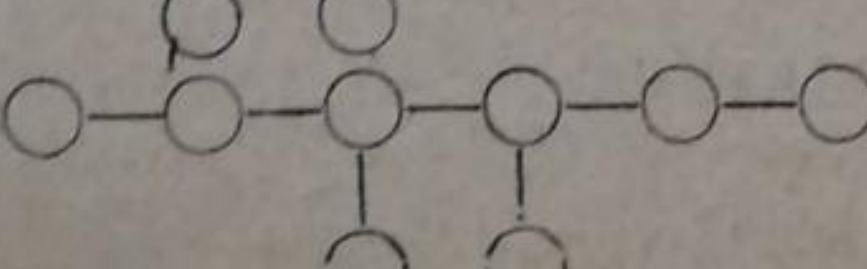
Как и следовало ожидать, эта величина близка к частоте этана $\nu = 993$. В пятом столбце отмечены три случая, когда вместо ожидаемого совпадения экспериментальных и теоретических значений частот наблюдаются большие расхождения (порядка 50 см^{-1}), хотя приписывание частоты вполне однозначно. Эти молекулы обладают значительным сходством. Все они являются метилпроизводными пентана и на одном из концов имеется по три метильных группы. Повидимому, здесь имеются какие-то резонансные эффекты взаимодействия. В некоторых случаях вычисленному значению частоты можно сопоставить две экспериментальных, имеющих примерно одинаковую интенсивность. В этих молекулах имеется, очевидно, особо сильное взаимодействие с какой-то одной близкой частотой внешних деформационных колебаний групп (СН), вследствие чего даже приближенное отделение колебаний групп (СН) и углеродной цепочки для данных нормальных колебаний невозможно.

Выводы

Произведены расчеты частот валентных колебаний углеродной цепочки для всех изомеров гептана и некоторых октанов. Частота в области $650-800 \text{ см}^{-1}$ является характерной частотой для изопарафинов. Ее положение может быть сопоставлено степени разветвленности молекулы. Несовпадение вычисленных и экспериментальных значений должно быть объяснено связью колебаний углеродной цепи и групп (СН). Однако

Таблица 4

Сравнение вычисленных и экспериментальных частот

Схема молекулы	$\omega_{\text{вычисл}}$	$\omega_{\text{эксп}}$	$\omega_{\text{эксп}}$	Примечание
	0,875v	838 (8)	785 (2)	
	0,855v	837 (5)	865 (4) (796) 762 (3)	
	0,844v	824 (3)	(809) 870 (3)	
	0,837v	836 (1)	(728) (741) 781 (1) 854 (1)	
	0,833v	810 (1)		
	0,816v	794 (9)		Совпад.
	0,799v	802 (2)	768 (5)	
	0,795v	814 (6)	734 (1)	Совпад.
	0,793v	784 (3); 821 (5)		
	0,785v	767 (2)	817 (5) 736 (2) 748 (4) 754 (4)	
	0,783v	772 (3)	735 (1) 761 (1) 798 (1)	
	0,781v	760 (1)		
	0,757v	756 (6)	728 (8)	Совпад.
	0,774v	807 (10)	728 (2) 687 (1) 714 (1)	Совпад.
	0,781v	780 (2)		Совпад.
	0,753v	740 (5) 752 (5)	712 (4)	
	0,748v	721 (2); 764 (4)		
	0,745v	748 (4)	730 (1) 794 (2)	Совпад.

Продолжение

Схема молекулы	$\omega_{\text{вычисл}}$	$\omega_{\text{эксп}}$	$\omega_{\text{эксп}}$	Примечание
	0,708v	728 (10)		Совпад.
	0,696v	711 (10)		Совпад.
	0,694v	746 (10)		?
	0,688v	694 (10)	707 (3)	Совпад.
	0,680v	682 (8)		Совпад.
	0,774v	732 (5); 829 (2)		
	0,684v	689 (10)		Совпад.
	0,695v	745 (10)	788	?
	0,671v	736 (10)		?

некоторые частоты могут быть приписаны однозначным образом. Чем меньше частоты колебаний атомов углерода (в области 650—800), тем меньше взаимодействие с колебаниями групп (СН) и тем лучше совпадение полученных величин с экспериментальными данными. В работе дана критика сопоставления частот, произведенного Мекке.

Ленинград
Государственный оптический институт
Лаборатория молекулярной спектроскопии

Поступило в редакцию
8 февраля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kohlrausch, Köppl, Z. physik. Chem., В 26, 209, 1934.
2. Mecke, Z. physik. Chem., В 36, 347, 1937.

3. Ельяшевич, Журнал физич. химии, 14, 461, 1940.
4. Bartolomé, Teller, Z. physik. Chem., B 19, 366, 1932.
5. Kistiakowsky, Lacher, Stitt, J. Chem. Phys., 7, 289, 1939.
6. Stitt, J. Chem. Phys., 7, 297, 1939.
7. Howard, J. Chem. Phys., 5, 442, 1937.
8. Karweil, Klaus Schäfer, Z. physik. Chem., B 40, 382, 1938.
9. Goubeau, Z. physik. Chem., B 36, 45, 1937.
10. Kohlrausch, Köppl, Z. physik. Chem., B 24, 370, 1934.
11. Rosenbaum, Grosse, Jacobson, J. Am. Chem. Soc., 61, 1689, 1939.
12. Bonino, Manzoni-Ausidei, Proc. Ind. Ac., A 8, 405, 1938.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

III. ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД ОТДЕЛЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ ГРУПП СН, СН₂ и СН₃*

М. А. Ельяшевич

При изучении колебаний молекул углеводородов весьма существенным является отделение внутренних колебаний групп (СН), т. е. групп СН, СН₂ и СН₃ от колебаний углеродной цепочки. Чем с большей степенью приближения произведено отделение, тем легче и точнее можно определить взаимодействие внутренних колебаний групп (СН) с колебаниями углеродной цепочки, если рассматривать это взаимодействие как возмущение.

Выделение внутренних колебаний отдельных групп молекул возможно вообще в двух случаях. В первом случае мы имеем различную прочность связей внутри групп и групп между собой, во втором случае группы содержат связанные с центральным атомом легкие атомы, колебания которых мало сказываются на движении группы как целого. Таким образом следует отличать эффект прочности связи и эффект различия масс.

Бартоломе и Теллер¹ в известной работе о колебаниях линейных цепочек при рассмотрении вопроса о выделении колебаний отдельных групп, привешенных к линейной цепочке, исходили из частот колебаний групп и цепочки, не отделяя эффекта прочности связи и эффекта различия масс. Они показали, что если частота внутреннего колебания группы сильно отличается от частот колебания цепочки, то колебание группы не может распространяться вдоль цепочки вследствие быстрого затухания. Например, для галоидозамещенных предельных углеводородов С_nН_{2n+1}Х частота колебаний С—Х (Х—галогид) порядка 500—600 см⁻¹, а частоты колебаний углеродной цепочки порядка 800—1100 см⁻¹. Колебания группы СХ хорошо отделяются от колебаний цепочки, их частота очень мало зависит от свойств цепочки, к которой привешена группа.

Для внутренних колебаний групп (СН) мы имеем типичный случай эффекта различия масс. Здесь является целесообразным применение специального метода отделения этих колебаний, вместо общего метода Бартоломе и Теллера. Вследствие малой массы водорода по сравнению с углеродом при внутренних колебаниях группы (СН) атом углерода смещается очень мало, благодаря чему его расстояние до соседних атомов углерода почти не меняется. Поэтому внутренние колебания групп (СН) почти не будут сказываться на колебаниях атомов углерода друг относительно друга. С другой стороны, изменения расстояний атомов углерода при их относительных колебаниях можно приближенно заменить, опять в силу малой массы атомов водорода, изменением расстояний центров тяжести соответствующих групп (СН). В результате мы можем трактовать внутренние колебания групп (СН) и относительные колебания групп (СН) в целом, как почти независимые. Естествен-

* Первую и вторую статьи этой серии см. в этом же выпуске Журнала физич. химии, стр. 461 и 474. В дальнейшем цитируются как I и II.

¹ E. Bartolomé, E. Teller, Z. physik. Chem., В 19, 366, 1932.

ным методом приближенного решения задачи об отделении колебаний группы (СН) является введение координат атомов водорода относительно атома углерода для отдельных групп (СН) и относительных координат центров тяжести группы (СН) для молекулы в целом. В данной статье мы рассмотрим применения подобного метода к простейшим моделям трех- и четырехатомной линейной молекулы, содержащей атомы различной массы.

Модель трехатомной линейной молекулы

Рассмотрим в качестве самой простой модели линейную трехатомную молекулу АВС, содержащую два тяжелых атома с массой M и один легкий атом с малой m (рис. 1). Пусть потенциальная энергия

$$U = \frac{1}{2} k_0 q_0^2 + \frac{1}{2} k q^2, \quad (1)$$

где q_0 — изменение расстояния ВС между тяжелыми атомами, а q — изменение расстояния АВ от легкого до тяжелого атома. Вводя центр тяжести группы АВ, мы имеем для изменения ξ расстояния этого центра тяжести до атома С

$$\xi = q_0 + \beta q,$$

где $\beta = \frac{m}{M+m}$ — малая величина, следовательно,

$$U = \frac{1}{2} k_0 (\xi - \beta q)^2 + \frac{1}{2} k q^2 = \frac{1}{2} k_0 \xi^2 + \frac{1}{2} (k + k_0 \beta^2) q^2 - k_0 \beta \xi q. \quad (2)$$



Рис. 1

Таким образом мы получаем в потенциальной энергии член с коэффициентом $k_0 \beta$, дающий связь между изменениями расстояний q и ξ . Кинетическая энергия будет суммой квадратов¹

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 + \frac{1}{2} \mu_0 \dot{\xi}^2, \quad (3)$$

где $\mu = \frac{mM}{M+m}$ — приведенная масса атомов А и В; $\mu_0 = \frac{(M+m)M}{2M+m}$ — приведенная масса группы АВ и атома С. Из (3) и (4) получаем секулярное уравнение для определения частот колебаний

$$\begin{vmatrix} k + k_0 \beta^2 - \mu \omega^2 & -k_0 \beta \\ -k_0 \beta & k_0 - \mu_0 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

или

$$\begin{vmatrix} \frac{k + k_0 \beta^2}{\mu} - \omega^2 & -\frac{k_0}{\sqrt{\mu \mu_0}} \beta \\ -\frac{k_0}{\sqrt{\mu \mu_0}} & \frac{k_0}{\mu_0} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

В нулевом приближении получаем решения

$$\nu^2 = \frac{k + k_0 \beta^2}{\mu} \approx \frac{k}{\mu}, \quad (5)$$

$$\nu^2 = \frac{k_0}{\mu_0}. \quad (6)$$

Недиагональные элементы в определителе (4)

$$\frac{k_0}{\sqrt{\mu \mu_0}} \beta = \sqrt{\frac{k_0}{\mu_0}} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \sqrt{\frac{k_0}{k}} \beta \approx \nu \nu_0 \beta \sqrt{\frac{k_0}{k}} \quad (7)$$

¹ М. Ельяшевич, Труды ГОИ, 12, вып. 106, стр. 44, 1938.

содержат малый коэффициент β и могут рассматриваться как возмущение, характеризующее взаимодействие колебаний ν и ν_0 .

Исходя непосредственно из уравнений движения по методу Бартоломе-Теллера, мы получаем определитель [см. I, (15), (16)]

$$\begin{vmatrix} (\nu')^2 - \omega^2 & -\nu' \nu_0' \varepsilon \\ -\nu' \nu_0' \varepsilon & (\nu_0')^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (8)$$

где

$$(\nu')^2 = \frac{k}{\mu} \approx \nu^2; \quad (\nu_0')^2 = \frac{k_0}{M/2} \approx \frac{k_0}{\mu_0} = \nu_0^2$$

и

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{mM}{(M+m)2M}} = \sqrt{\frac{m}{2(M+m)}} = \sqrt{\frac{\beta}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta^{1/2}; \quad (9)$$

следовательно, недиагональный элемент определителя будет равен

$$\nu' \nu_0' \varepsilon \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \nu \nu_0 \beta^{1/2}. \quad (10)$$

Сравнение (7) и (10) показывает, что при $k \approx k_0$ отношение первого выражения ко второму равно по порядку величины $\beta^{1/2}$. Например, для атомов С и Н $\beta = \frac{1}{13}$ и отношение равно $\frac{2}{5}$.

Отличие определителя (4) от определителя (8) состоит в том, что при нахождении частоты ν_0 в первом случае рассматривается колебание всей группы АВ в целом и поэтому входит приведенная масса $\mu_0 = \frac{(m+M)M}{2M+m}$ вместо приведенной массы атомов В и С $\frac{M \cdot M}{M+M} = \frac{M}{2}$ во втором случае. Правда, частота $\nu = \frac{k + k_0 \beta^2}{\mu}$ отличается от частоты $\frac{k}{\mu}$ группы АВ, но лишь на малую величину порядка $\beta^2 \nu$.

Разумеется, точное решение определителей (4) и (8) одинаково, однако для нас существенно, что в первом случае разделение колебаний в нулевом приближении получается более полное.

Модель четырехатомной линейной молекулы

Рассмотрим теперь случай четырехатомной линейной молекулы, состоящей из двух тяжелых атомов с массой M и двух легких с массой m (рис. 2), — случай ацетилена C_2H_2 .

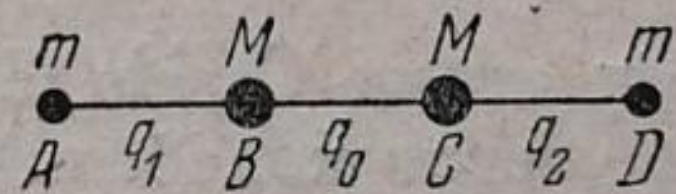


Рис. 2

По методу Бартоломе-Теллера мы получаем определитель

$$\begin{vmatrix} (\nu')^2 - \omega^2 & -\nu' \nu_0' \varepsilon & 0 \\ -\nu' \nu_0' \varepsilon & (\nu_0')^2 - \omega^2 & -\nu' \nu_0' \varepsilon \\ 0 & -\nu' \nu_0' \varepsilon & (\nu')^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (11)$$

где ν' , ν_0' и ε имеют прежние значения (9). Если отбросить недиагональные члены, то получаются решения $\omega^2 = (\nu')^2$ (дважды вырожденное) и $\omega^2 = (\nu_0')^2$. Точное решение легко получается, если преобразовать определитель (11) при помощи матрицы

$$S = \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{vmatrix} \quad (12)$$

что соответствует введению симметрических и антисимметрических координат $\frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2)$ и $\frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2)$.

Получаем

$$\begin{vmatrix} (\nu')^2 - \omega^2 & -\nu' \nu_0 \beta^{1/2} & 0 \\ -\nu' \nu_0 \beta^{1/2} & (\nu_0')^2 - \omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & (\nu')^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (13)$$

Отсюда антисимметрическая частота

$$\omega_a^2 = (\nu')^2 = \frac{k}{\mu}, \quad (14)$$

а симметрическая частота ω_s^2 и частота относительного колебания групп ω_0^2 определяются как корни квадратного уравнения для ω^2 :

$$\omega_s^2 = \frac{(\nu')^2 + (\nu_0')^2}{2} + \sqrt{\frac{[(\nu')^2 - (\nu_0')^2]^2}{4} + \beta (\nu')^2 (\nu_0')^2}, \quad (15)$$

$$\omega_0^2 = \frac{\nu'^2 + \nu_0'^2}{2} - \sqrt{\frac{(\nu'^2 - \nu_0'^2)^2}{4} + \beta (\nu')^2 (\nu_0')^2}. \quad (16)$$

Приближенно

$$\omega_s^2 \approx (\nu')^2 + \beta \frac{(\nu')^2 (\nu_0')^2}{(\nu')^2 - (\nu_0')^2}, \quad (15a)$$

$$\omega_0^2 \approx (\nu_0')^2 - \beta \frac{(\nu')^2 (\nu_0')^2}{(\nu')^2 - (\nu_0')^2}. \quad (16a)$$

При $\nu'^2 \gg (\nu_0')^2$

$$\beta \frac{(\nu')^2 (\nu_0')^2}{(\nu')^2 - (\nu_0')^2} \approx \beta (\nu_0')^2 \approx \beta \omega_0^2 \quad (17)$$

и

$$\omega_s^2 - \omega_a^2 \approx \beta \frac{(\nu')^2 (\nu_0')^2}{(\nu')^2 - (\nu_0')^2} \approx \beta \omega_0^2.$$

Рассмотрим теперь ту же задачу приближенно, вводя вместо изменения q_0 расстояния атомов В и С изменение ξ расстояния центров тяжести групп АВ и CD (рис. 2):

Кинетическая энергия будет суммой квадратов¹

$$T = \frac{1}{2} \mu (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + \frac{1}{2} \mu_0 \dot{\xi}^2, \quad (18)$$

где попрежнему $\mu = \frac{mM}{M+m}$, а $\mu_0 = \frac{(M+m)^2}{2(M+m)} = \frac{M+m}{2}$ — приведенная масса группы АВ и группы CD.

Потенциальная энергия

$$U = \frac{1}{2} k (q_1^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} k_0 q_0^2 = \frac{1}{2} (k + k_0 \beta^2) (q_1^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} k_0 \xi^2 - k_0 \beta \xi (q_1 + q_2) + k_0 \beta^2 q_1 q_2. \quad (19)$$

Отсюда получается определитель

$$\begin{vmatrix} \frac{k + k_0 \beta^2}{\mu} - \omega^2 & -\frac{k_0}{\sqrt{\mu \mu_0}} \beta & \frac{k_0}{\mu} \beta^2 \\ -\frac{k_0}{\sqrt{\mu \mu_0}} \beta & \frac{k_0}{\mu_0} - \omega^2 & -\frac{k_0}{\sqrt{\mu \mu_0}} \beta \\ \frac{k_0}{\mu} \beta^2 & -\frac{k_0}{\sqrt{\mu \mu_0}} \beta & \frac{k + k_0 \beta^2}{\mu} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (20)$$

¹ М. Ельяшевич, loc. cit.

Так как недиагональные элементы этого определителя меньше, чем диагональные члены определителя (11), то решения в нулевом приближении

$$\nu^2 = \frac{k + k_0 \beta^2}{\mu} \quad \text{и} \quad \nu_0'^2 = \frac{k_0}{\mu_0} \quad (21)$$

представляют лучшее приближение к действительности, чем $(\nu')^2$ и $(\nu_0')^2$. Более точные решения при достаточно большом $\nu^2 - \nu_0'^2$ можно найти следующим образом. Сперва рассмотрим взаимодействие колебаний внутри групп АВ и CD, обусловливаемое членом $k_0 \beta^2$, т. е. решение уравнения

$$\begin{vmatrix} \frac{k + k_0 \beta^2}{\mu} - \omega^2 & \frac{k_0 \beta^2}{\mu} \\ \frac{k_0 \beta^2}{\mu} & \frac{k + k_0 \beta^2}{\mu} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (22)$$

Мы получаем для ω^2 симметрическое и антисимметрическое решения

$$\omega_s^2 = \frac{k}{\mu} + \frac{2k_0 \beta^2}{\mu} = (\nu')^2 + \frac{2k_0 \beta^2}{\mu} \quad (23)$$

и

$$\omega_a^2 = \frac{k}{\mu} = (\nu')^2. \quad (24)$$

Но

$$\frac{2k_0}{\mu} \beta^2 = k_0 \frac{2(M+m)}{Mm} \left(\frac{m}{M+m} \right)^2 = \frac{k_0}{M/2} \frac{m}{M+m} \cong (\nu_0')^2 \beta;$$

следовательно, $\omega_s^2 = (\nu')^2 + (\nu_0')^2 \beta$

и

$$\omega_s^2 - \omega_a^2 = (\nu_0')^2 \beta \cong \omega_0^2 \beta \quad (25)$$

в согласии с (17). Таким образом разность частот симметрического и антисимметрического колебаний получается как результат „резонанса“ колебаний внутри отдельных групп.

Получающееся антисимметрическое колебание не взаимодействует с относительным колебанием групп. Для взаимодействия последнего с симметрическим колебанием мы получаем [преобразуя (20) при помощи матрицы (12)] уравнение:

$$\begin{vmatrix} \frac{k + 2k_0 \beta^2}{\mu} - \omega^2 & -\sqrt{2} \frac{k_0 \beta}{\sqrt{\mu \mu_0}} \\ -\sqrt{2} \frac{k_0 \beta}{\sqrt{\mu \mu_0}} & \frac{k_0}{\mu_0} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (26)$$

Для симметрического колебания мы приближенно получаем [точное решение совпадает, разумеется, с (15)]:

$$\begin{aligned} \omega_s^2 &= \frac{k + 2k_0 \beta^2}{\mu} + \frac{2k_0^2 \beta^2}{\mu \mu_0} \frac{1}{\omega_s^2 - \omega_0^2} = (\nu')^2 + (\nu_0')^2 \beta + (\nu_0')^2 \beta \frac{\nu_0^2}{\omega_s^2 - \omega_0^2} = \\ &= (\nu')^2 + \beta (\nu_0')^2 \left(1 + \frac{\nu_0^2}{\omega_s^2 - \omega_0^2} \right) \cong \nu'^2 + \beta \frac{(\nu')^2 (\nu_0')^2}{(\nu')^2 - (\nu_0')^2} \end{aligned} \quad (27)$$

в согласии с (15а)

Достоинство рассматриваемого метода состоит в том, что мы сразу получаем приближенно расщепление (25). Порядок величины этого расщепления $\omega_0^2 \beta$. Для ацетилена формула (25) дает ($\omega_0 = 1973 \text{ см}^{-1}$, $\omega_a = 3288 \text{ см}^{-1}$, $\omega_s = 3371 \text{ см}^{-1}$)

$$\omega_s^2 - \omega_a^2 \cong \omega_0^2 \beta \cong 2000^2 \cdot \frac{1}{13} \cong 300\,000$$

и

$$\omega_s - \omega_a \cong \frac{300\,000}{6600} \cong 45 \text{ см}^{-1}.$$

Более точная формула (27) дает

$$\omega_0^2 \beta \left(1 + \frac{\omega_0^2}{\omega_s^2 - \omega_0^2} \right) \approx \frac{5}{3} \omega_0^2 \beta$$

и

$$\omega_s - \omega_a \approx 75 \text{ см}^{-1}.$$

Порядок величины расщепления получается правильный.

Применимость метода в более сложных случаях

Приведенные примеры показывают применимость метода к линейным молекулам. Разумеется, в этих случаях легко получается и точное решение задачи, поэтому метод не представлял бы интереса, если бы применимость ограничивалась линейными молекулами. Однако и для нелинейных молекул можно поступать аналогичным образом; метод будет давать наилучшее возможное разделение колебаний, лишь расчеты усложнятся. При введении изменений расстояний центров тяжести соседних групп (СН) появятся члены, связывающие внутренние колебания соседних групп и имеющие порядок $\beta^2 \nu$, как в примере предыдущего раздела, и мы получим „резонанс“ между этими колебаниями в различных группах. Лучше всего метод должен быть применим к валентным колебаниям ν_{CC} групп (СН), так как их частота велика по сравнению с частотами колебаний углеродной цепочки. Благоприятным обстоятельством для применения метода будет уменьшение недиагональных элементов секулярного определителя по сравнению с линейным случаем; помимо β и β^2 эти элементы будут содержать косинусы углов между валентными связями. Это увеличивает точность расчета и обеспечивает малость недиагональных элементов по сравнению с разностью соответствующих частот даже при довольно близких частотах. Метод, вероятно, применим и для учета взаимодействия углеродной цепи с внутренними деформационными колебаниями групп (СН) (см. II, стр. 484). В дальнейшем предполагается подробно исследовать все эти вопросы.

Выводы

Дан метод приближенного отделения колебаний групп (СН) в молекулах углеводородов, основанный на учете различия масс атомов углерода и водорода. Метод иллюстрирован на примерах моделей линейных молекул. Указано на применимость метода в более сложных случаях.

Ленинград
Государственный оптический институт
Лаборатория молекулярной спектроскопии.

Поступило в редакцию
8 февраля 1940 г.

О НЕКОТОРЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СВОЙСТВАХ ХЛОРИСТОГО АЗОТА

А. Я. Апин

Из группы сверхчувствительных взрывчатых веществ хлористый азот являлся предметом разностороннего изучения со стороны многих исследователей, начиная со дня его открытия Дюлонгом [1] в 1811 г. Особая чувствительность хлористого азота к удару, ультразвуку [2] и другим воздействиям вызывает большой интерес к механизму его взрывчатого разложения. К сожалению, последний еще совершенно недостаточно выяснен.

Фотохимическое разложение газообразного хлористого азота, сильно разбавленного другими газами, было подробно исследовано Гриффитсом и Норришем [3]. Бовен, Мельвин-Юз и Гиншельвуд [4] исследовали фотохимическое разложение хлористого азота в растворе четыреххлористого углерода. В обоих случаях эти исследования показали, что фотохимическое разложение протекает по цепному механизму.

Относительно термического разложения имеются лишь указания Вант Гоффа [5] о том, что разложение жидкого хлористого азота в темноте под слоем воды подчиняется мономолекулярному закону. Однако это заключение мало разъясняет механизм термического разложения хлористого азота.

Наша работа была предпринята с целью выяснения некоторых сторон механизма разложения хлористого азота. При этом обнаружился ряд совершенно неожиданных явлений. Так, было замечено, что при очистке хлористого азота перегонкой в вакууме при комнатной температуре и вымораживании его паров жидким воздухом очень часто происходят самопроизвольные взрывы. Взрывы происходят систематически, даже при соблюдении максимальных предосторожностей. Выяснению причин этого интересного явления (чрезвычайно затруднившего обращение с хлористым азотом), а также и ряда других, пришлось уделить значительное внимание.

Приготовление и перегонка хлористого азота

Хлористый азот получался электролизом насыщенного при 0°C водного раствора хлористого аммония. Электролиз производился в особых электролизерах с охлаждением (рис. 1). Верхняя часть электролизера охлаждалась проточной водой, а нижняя часть, где собирался жидкий хлористый азот, помещалась в сосуд Дьюара со льдом. Обычно, к сети постоянного тока (120 V) последовательно включалось три электролизера.

При электролизе на платиновом аноде иногда образовывался сплошной черно-бурый налет, который сильно задерживал образование хлористого азота. Если электрод вынуть из раствора, то на воздухе черно-бурый налет довольно быстро испаряется. Это вещество по запаху и раздражающему действию на глаза напоминает хлористый азот. Образование черно-бурого налета зависит от состояния поверхности электрода и, повидимому, происходит от того, что поверхность электрода первоначально покрывается сплошным, плохо проводящим слоем хлористого азота. Если электрод протереть наждачной бумагой и промыть водой, то налета больше не получается и электролиз протекает нормально.

Собирающийся на дне электролизеров хлористый азот извлекался при помощи пипетки и помещался в пробирку под слоем воды. Пробирка с хлористым азотом хра-

нилась во льду. В таком виде хлористый азот разлагается сравнительно медленно. Например, в течение 4—5 суток от 10 г хлористого азота остается приблизительно половина.

Все операции, связанные с приготовлением, хранением и использованием хлористого азота, проводились с должными предосторожностями. Особую тщательность приходится соблюдать при наполнении хлористым азотом стеклянных ампул и их запаивании.

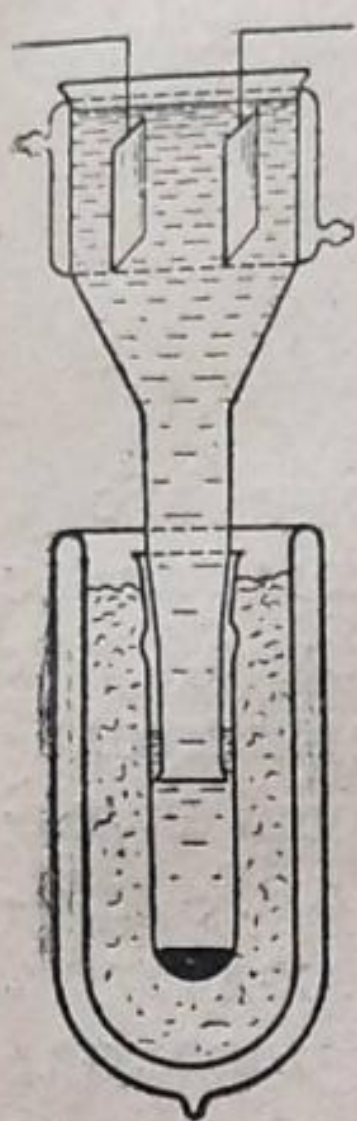


Рис. 1

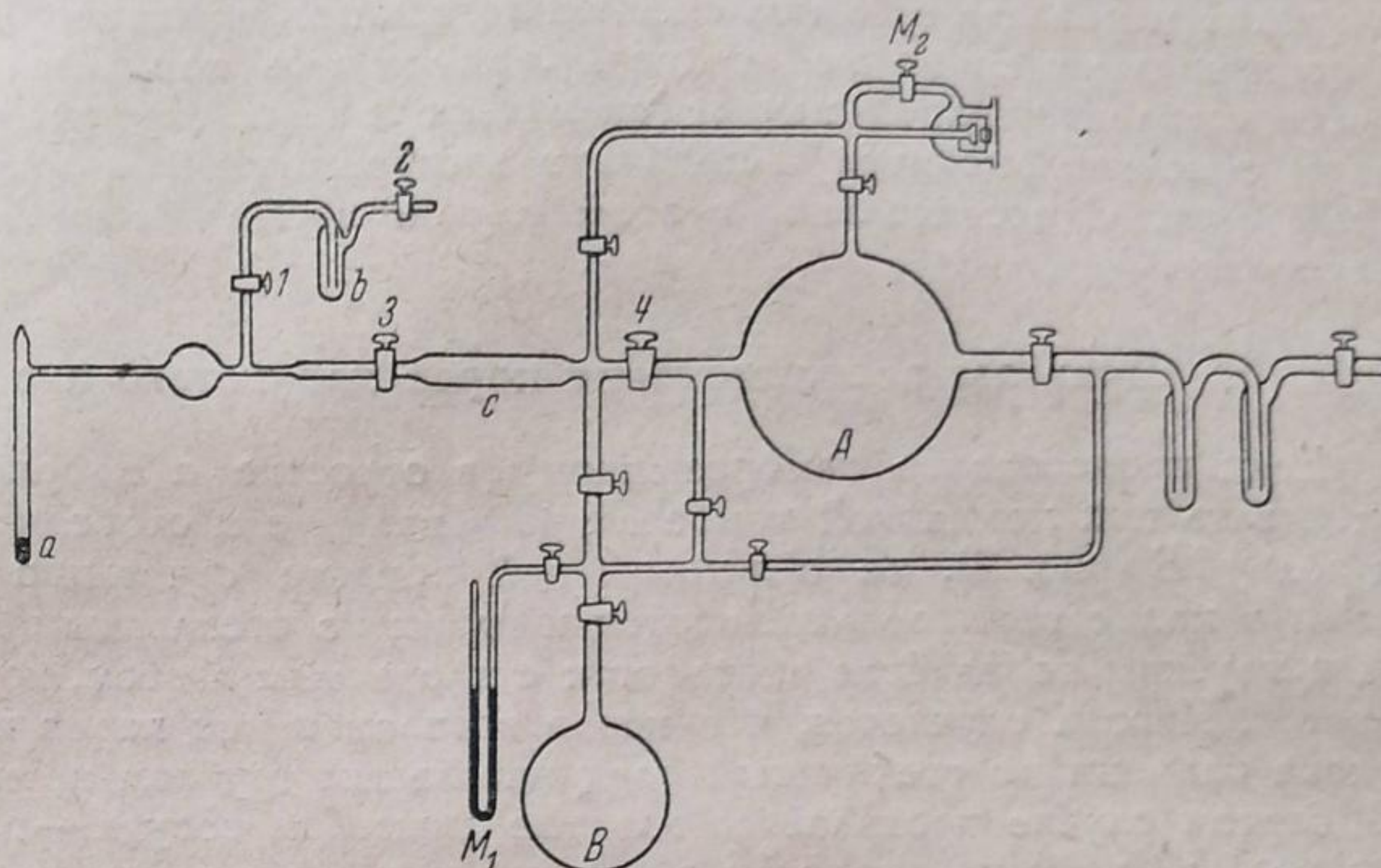


Рис. 2

Жидкий хлористый азот (около 0,5—1,0 г) при помощи воронки наливается в стеклянный отросток *a* (рис. 2), замораживался жидким воздухом и верхняя часть отростка запаивалась. Перед запаиванием отросток с замороженным хлористым азотом следует обязательно продуть воздухом, в противном случае во время запаивания может произойти взрыв. После оттаивания отростка *a* хлористый азот при комнатной температуре перегонялся под вакуумом, а пары его вымораживались в ловушке *b*.

Из отростка весь хлористый азот можно перегнать в ловушку, но в конце перегонки, когда в отростке *a* жидкого хлористого азота ничего не останется, вымороженный в ловушке *b* хлористый азот почти всегда взрывается.

Если перегонку провести только наполовину и ловушку изолировать кранами 1 и 2, то ловушка с вымерзшими парами взрывается, а отросток с оставшимся жидким хлористым азотом и его насыщенными парами остается не редуцируемым. При замораживании оставшегося в отростке жидкого хлористого азота происходит взрыв. Взрывы происходили даже тогда, когда исключалась всякая возможность соприкосновения паров хлористого азота со смазкой кранов. Следует иметь в виду, что подбор смазки играет весьма существенную роль. Обыкновенные вакуумные смазки совершенно непригодны; даже специально приготовленные хлорированные смазки мало пригодны, так как они тоже взаимодействуют с хлористым азотом и, кроме того, растворяют в себе пары хлористого азота. Последнее обстоятельство является причиной того, что при откачке в темноте вблизи кранов наблюдается свечение, происходящее вследствие разложения выделяющегося из смазки хлористого азота. Для смазки кранов мы употребляли неорганическую смазку, особо приготовленную из мета-фосфорной и борной кислот. Эта смазка не является идеальной, она тоже немного растворяет пары хлористого азота, но зато в вакууме не дает около кранов заметного свечения и, повидимому, очень слабо взаимодействует с хлористым азотом.

Если оттаивание первоначально замороженного в отростке *a* хлористого азота производить в отсутствие воздуха, в вакууме, то почти всегда в самом начале оттаивания происходит взрыв. В присутствии воздуха, при атмосферном давлении, замораживание и оттаивание хлористого азота можно производить многократно, десятки раз, и взрывы при этом не происходят. Точно так же в атмосфере транспортирующего газа (воздух) перегонку можно провести полностью, без взрыва.

Из многочисленных опытов по перегонке, замораживанию и оттаиванию в вакууме выяснилось, что взрывы происходят систематически или в конце перегонки, или в начале оттаивания.

Эти наблюдения позволяли сделать предположение, что взрывы происходят от самовоспламенения паров хлористого азота при некоторых критических давлениях. Происходит это вследствие того, что пары хлористого азота, повидимому, при комнатной температуре имеют верхний и нижний взрывные пределы. Разбавление воздухом задерживает само-

воспламенение паров. Таким образом можно представить, что во время оттаивания в вакууме взрывы происходят от того, что давление паров постепенно достигает значений выше нижнего предела, пары самовоспламеняются и поджигают оставшийся хлористый азот. Следовательно, в этом случае взрывы возможны в начале оттаивания. При перегонке давление паров все время за счет испарения поддерживается выше верхнего предела; в конце же перегонки, когда весь хлористый азот испарится, давление паров начнет снижаться к верхнему пределу и ниже, пары самовоспламятся и подожгут вымороженный в ловушке хлористый азот. Следовательно, в этом случае взрывы возможны в конце перегонки.

Пределы воспламенения паров хлористого азота

Если предоставить замороженному в отростке *a* хлористому азоту оттаивать при комнатной температуре в вакууме и свободно испаряться в колбу *B* (рис. 2), то в затемненной комнате отчетливо видно, как пары в колбе самовоспламеняются и пламя по стеклянным соединительным трубкам передается в отросток с хлористым азотом, который взрывается. Иногда случается, что после воспламенения паров в колбе проскока пламени по стеклянным соединительным трубкам не наблюдается. В данном случае проявляется влияние диаметра сосуда — при переходе из колбы (диаметр около 15 см) в стеклянные трубки (диаметр около 1 см) происходит тушение пламени. Через некоторое время после первой вспышки в колбе происходит вторая вспышка, после второй вспышки может произойти и третья вспышка. Лишь только после второй или третьей вспышки пламя проскакивает в отросток. В этих условиях самовоспламенение происходит, когда давление паров в колбе достигает примерно 0,1 мм Hg. Чем больше давление паров в момент вспышки, тем легче происходит проскок пламени из колбы в отросток. Иногда после проскока пламени находящийся в отростке *a* хлористый азот не взрывается, а интенсивно сгорает.

Оттаивание хлористого азота при 100 мм давления воздуха протекает без взрыва, точно так же, как и при атмосферном давлении. Таким путем можно получить насыщенные пары хлористого азота, не сильно разбавленные воздухом. Постепенным обогащением можно получить чистые (без воздуха) насыщенные пары. Достигается это следующим образом. При помощи крана *З* (рис. 2) из отростка удаляется смесь воздуха и паров отдельными, сравнительно малыми порциями. Выпускаемые из отростка порции паров компенсируются испарением. Через несколько выпусков получают чистые насыщенные пары.

Таким образом оказывается, что при комнатной температуре насыщенные пары хлористого азота не самовоспламеняются. При понижении давления пары начинают самовоспламеняться. Этот факт несомненно указывает на наличие верхнего предела.

Для нескольких температур нами были определены величины верхнего предела воспламенения. Для этого из отростка насыщенные пары впускались в сосуд *c* (рис. 2), обогреваемый при помощи водяной рубашки. При определенной температуре производилось постепенное понижение давления в сосуде *c* и отмечалось критическое давление, при котором происходило воспламенение паров. Давление паров хлористого азота и конечное давление продуктов взрыва изменялось при помощи манометров (M_1 и M_2). Ртутный манометр (M_1), покрытый с поверхности крепкой серной кислотой, служил главным образом для измерения конечного давления продуктов взрыва. Этим манометром непосредственно измерить давление паров хлористого азота редко удается, так как почти всегда происходит поджог от поверхности манометра. Так как давление продуктов взрыва в точности равнялось удвоенному началь-

ному давлению, то по конечному давлению продуктов взрыва можно было судить о величине начального давления. Начальное давление паров можно было измерить при помощи мембранного манометра (M_2). Мембранный манометр позволял делать измерения с точностью до 0,1 мм в интервале до 15 мм. Для давлений больше 15 мм мембранный манометр служил в качестве компенсатора, измеряющего разность давлений. В табл. 1 приведены величины верхнего предела воспламенения.

Ниже 40 мм при комнатной температуре пары хлористого азота всегда воспламеняются. Воспламенение происходит на всем интервале давлений, от верхнего предела и ниже, до очень малых давлений. Нами было определено наименьшее давление паров хлористого азота, при котором еще заметно воспламенение. Для этого из сосуда *c* при помощи специально приспособленного порционного крана 4 (рис. 2) пары перепускались в двухлитровую колбу *A*. Меняя давление паров в сосуде *c* и подбирая соответствующие объемы порционного крана 4, в колбе *A* можно получить любое малое давление паров хлористого азота. Например, при 50 мм давления в сосуде *c* и объеме порционного крана около 0,5 см³, одним поворотом крана в двухлитровой колбе *A* создается давление около 0,01 мм. Давление паров хлористого азота 5×10^{-3} мм дает еще отчетливую вспышку. При давлении 2×10^{-3} мм вспышку еще можно заметить, а при 1×10^{-3} мм вспышку заметить не удастся. При столь малых давлениях трудно делать заключение о наличии нижнего предела воспламенения

Таблица 1

t °C	Верхний предел мм Hg
20	40
40	70
60	115

Упругость паров

Для некоторых температур нами была определена упругость паров хлористого азота. В табл. 2 приведены соответствующие данные.

Таблица 2

t °C	Упругость насыщенного пара, мм Hg
-10	60
0	80
16	130
20	150
22	170

Определение упругости пара производилось непосредственным измерением давления при помощи мембранного манометра M_2 (рис. 2). Для этого нижняя часть отростка *a* с хлористым азотом погружалась в термостат с соответствующей температурой, а верхняя часть с манометром находилась при комнатной температуре.

Измерение упругости пара при более низких температурах сопряжено с некоторыми затруднениями. Если хлористый азот в отростке *a* охлаждать ниже -25°C , то при этом неизменно происходит взрыв.

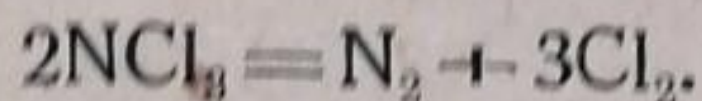
Получается своеобразная температура взрыва хлористого азота. Столь низкая температура взрыва — явление необычайное и весьма интересное. Обыкновенно взрывчатые вещества при нагревании взрывают выше какой-то определенной температуры. Для хлористого азота получается совсем обратная картина; взрыв происходит при охлаждении ниже какой-то определенной температуры. Все это объясняется тем, что по условиям нашего опыта пары хлористого азота соприкасаются со стенками стеклянной аппаратуры, находящейся при комнатной температуре. Охлаждая отросток *a* с жидким хлористым азотом, мы тем самым понижаем упругость паров, а когда упругость пара достигает верхнего предела при комнатной температуре (около 40 мм), то произойдет взрыв паров. Из газовой фазы взрыв передается в жидкую фазу. Таким образом фактической температурой взрыва является комнатная температура, а температура отростка играет лишь роль регулятора упругости пара.

Действительно, полученная нами „температура взрыва“ -25°C не является точно фиксируемой, постоянной величиной, а зависит от колебаний комнатной температуры. При повышении или понижении комнатной температуры взрыв наступает соответственно или при более высокой или при более низкой температуре отростка. Это указывает, что измерение упругости пара ниже -25°C затруднено лишь вследствие того, что упругость пара становится ниже верхнего предела при комнатной температуре. Так как кривая упругости насыщенного пара лежит значительно выше кривой верхнего предела и, повидимому, кривые не пересекаются, то, очевидно, что упругости чистых насыщенных паров (без разбавления воздухом) при низких температурах вполне измеримы. Для этого необходимо, чтобы жидкость и пар находились при одинаковой температуре.

Разложение газообразного хлористого азота

Самовоспламенение паров хлористого азота происходит по истечении некоторого периода индукции. Для определения величины индукционного периода и выяснения характера воспламенения производилась регистрация воспламенения на вращающемся барабане с фотобумагой. При помощи подвижного зеркальца, прикрепленного к мембране манометра M_2 (рис. 2), на фотобумаге отмечалось изменение давления от начала впуска паров в колбу A до момента их воспламенения. Фотографии были получены при комнатной температуре (20°C) для начальных давлений от 0,5 до 3 мм. В этом интервале давлений период индукции крайне непостоянен. Например, для давления 0,8 мм индукционный период изменяется от 2 до 10 сек., при среднем значении — около 4 сек.

В момент вспышки давление резко возрастает, причем конечное давление в два раза больше начального давления. Величина прироста давления находится в полном соответствии с конечным уравнением распада



За время индукционного периода давление не возрастает, что свидетельствует об отсутствии в этот период реакции разложения.

На рис. 3 приведены некоторые характерные кривые. На кривых можно проследить изменение давления от начала впуска до момента воспламенения. Кривая I представляет воспламенение в чистом виде, но очень часто перед вспышкой имеют место довольно резкие скачки давления, обусловленные, повидимому, какими-то маленькими вспышками местного характера (рис. 3, кривая II). Иногда предвспышки бывают двойные (кривая IV) и не резко выраженные (кривая III). Местные вспышки наблюдались при всех давлениях от 0,5 до 3 мм. Отсутствие заметного прироста давления после предвспышки показывает, что это явление локального характера, где разложению подвергается очень малое количество вещества. Большую резкость скачка давления можно объяснить тем, что предвспышка происходит где-то вблизи мембраны манометра. Если предвспышка происходит в некотором удалении от мембраны манометра, то скачок давления может стать нерезким. Предвспышки, происходящие в большом удалении от мембраны, бывает трудно зарегистрировать, так как, вследствие большого объема колбы A , происходит выравнивание перепада давления. Поэтому даже при отсутствии зарегистрированных предвспышек (кривая I) нельзя утверждать, что таковых в данном случае нет. Кроме того, предвспышки иногда могут почти совпадать со вспышкой (кривая V).

Повидимому, в возникновении местных вспышек некоторую роль играет поверхность сосуда, ибо трудно представить возникновение

локальной вспышки непосредственно в объеме. Влияние поверхности действительно имеет место. Если в колбу А ввести некоторое количество стеклянной ваты, то индукционный период несколько сокращается. Например, при начальном давлении 0,1 мм индукционный период сокращается с 15 до 10 сек. На величину индукционного периода оказывают также влияние и изменения в диаметре сосуда. Так например, при начальном давлении паров хлористого азота около 0,5 мм вспышка в колбе диаметром около 15 см происходит приблизительно через

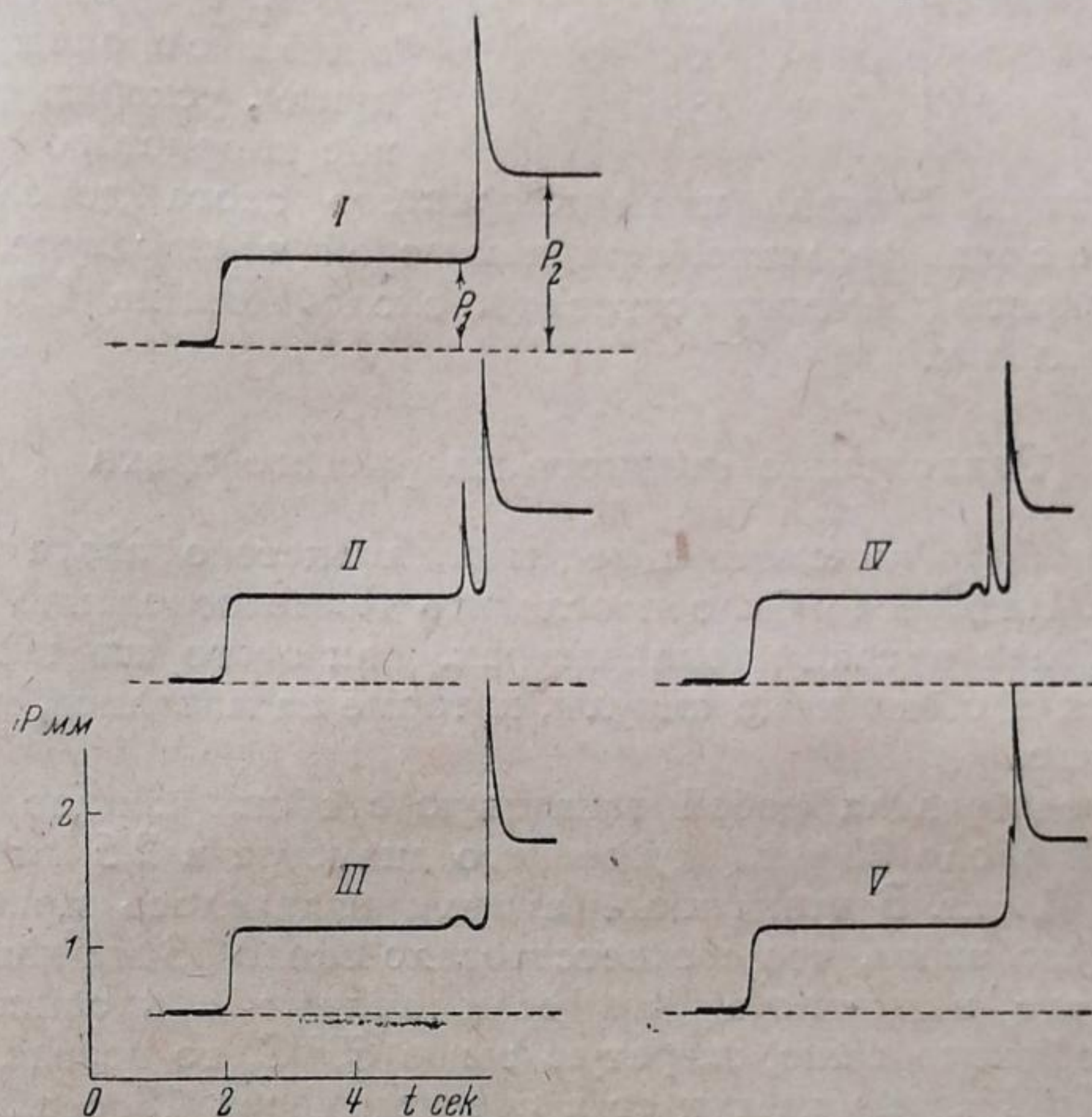


Рис. 3

5 сек., а в стеклянной трубке диаметром около 1,5 см вспышка происходит приблизительно через 25 сек.

Для давлений меньше 0,5 мм индукционные периоды бывают несколько более устойчивы и с понижением давления возрастают. В табл. 3 показана зависимость индукционного периода от давления при комнатной температуре.

При давлениях порядка 0,01 мм воспламенение наступает не резко, а с некоторым разгоном и последующим затуханием. В этих случаях свечение более длительно, чем при более высоких начальных давлениях.

При давлении паров хлористого азота около 0,05 мм в колбе А воспламенение наступает в среднем через 50 сек. Если вскоре (через 2—3 сек.) после первой вспышки в эту же колбу, в присутствии продуктов разложения от первой вспышки, впустить следующую порцию паров хлористого азота (0,05 мм), то в этом случае вторая вспышка наступает гораздо раньше — индукционный период резко сокращается с 50 до 3 сек. При постепенном увеличении интервала времени, отделяющего предыдущую вспышку от последующего впуска, величина индукционного периода последующей вспышки соответственно приближается к своему нормальному значению. Для давления 0,05 мм в табл. 4 приведены времена впуска и соответствующие им периоды индукции.

Таблица 3

Давление паров, мм Hg	Индукционный период, сек.
0,1	15
0,05	50
0,01	100
0,003	180

Таблица 4

Время впуска после предыдущей вспышки, сек.	Индукционный период, сек.
2	3
10	15
20	30
40	45
60	50
100	50
200	50

Из табл. 4 видно, что при впуске приблизительно через одну минуту после предыдущей вспышки последующая вспышка наступает нормально через 50 сек. Совершенно очевидно, что после вспышки некоторое время существуют какие-то активные промежуточные продукты, ускоряющие разложение хлористого азота.

Выше верхнего предела пары хлористого азота довольно стойки и разлагаются очень медленно. При комнатной температуре, в течение двух часов прирост давления составляет около 1 мм на 130 мм первоначального давления.

Разложение жидкого хлористого азота

Ранее нами было выяснено поведение хлористого азота при низких температурах. Интересно было проследить также поведение хлористого азота и при более высоких температурах. Для этого жидкий хлористый азот наливался в стеклянные ампулы, которые запаивались, и нагревался на водяной бане.

Ампула представляла собой запаянную с обоих концов стеклянную трубку длиной около 85 мм, внутреннего диаметра в 2,5 мм и толщиной стенок около 1 мм. В стеклянные ампулы наливалось приблизительно 0,1 г хлористого азота, что соответствовало около 13 мм длины ампулы.

В результате выяснилось, что если ампулы с хлористым азотом поместить в водяную баню, нагретую выше 60°C , то всегда происходит взрыв. При 60°C взрыв наступает в среднем через 13 сек., в то время как при более низких температурах взрыва совершенно не бывает. Например, при 55°C взрыва не наблюдается даже в течение многих часов нагревания. Здесь следует обратить особое внимание на чрезвычайно резкий переход к взрыву — при 55° взрыва совершенно не наблюдается, а при 60° взрыв наступает почти мгновенно. Изменение температуры на 5° дает столь резкий эффект. Это очень интересное явление было проверено многократно.

Процессы, вызывающие взрыв хлористого азота выше 60° , начинаются и развиваются исключительно в жидкой фазе. Газовая фаза здесь, повидимому, никакой роли не играет, так как при 60° верхний предел для газообразного хлористого азота лежит значительно ниже упругости пара при этой температуре. В пользу того, что предвзрывные процессы развиваются только в жидкой фазе, указывают следующие проведенные нами опыты. Если взять запаянную ампулу длиной около 200 мм, наполовину заполненную хлористым азотом, и нагреть только нижний конец ее, содержащий жидкий хлористый азот, а верхнюю часть ампулы оставить при комнатной температуре, то при 60°C всегда происходит взрыв через 13 сек. При 55°C взрыва не бывает. Если же, наоборот, нагреть верхнюю часть ампулы, содержащую только газообразный хлористый азот, а нижнюю часть ампулы оставить при комнатной температуре, то при 60° взрыва не наблюдается. Взрыва не бывает даже тогда, когда нижняя часть ампулы нагревается до 50° , а верхняя часть до 80° . Присутствие в ампулах воздуха от 100 до 760 мм не оказывает никакого влияния на температуру взрыва хлористого азота.

Температура взрыва запаянного в ампулах хлористого азота заметно изменяется в зависимости от продолжительности хранения. Наблюдается своеобразное „старение“ хлористого азота. Так например, на третий

день хранения ампулы взрываются уже только при 80°C в среднем через 15 сек., а при 75° не взрываются, в то время как только что заполненные хлористым азотом ампулы взрываются при 60°C . Повышение температуры взрыва связано с частичным разложением, протекающим при комнатной температуре, в результате чего происходит разбавление хлором хлористого азота. Действительно, после семи дней хранения в ампулах остается приблизительно 25% жидкий раствор хлористого азота в хлоре. При более продолжительном хранении хлористый азот полностью разлагается, оставляя в ампулах газообразный азот и жидкий хлор. Хлористый азот хорошо растворяется в жидком хлоре.

Обсуждение результатов

Сейчас трудно предложить какой-либо детальный механизм термического разложения хлористого азота, так как полученных данных еще недостаточно для окончательного суждения. Остается еще ряд очень важных невыясненных сторон, как то: температурные коэффициенты реакции в газовой и жидкой фазах, периоды задержки, влияние диаметра сосуда и примесей, роль поверхности и др. Точно так же более подробное выяснение роли промежуточных продуктов и установление их состава могло бы значительно облегчить выяснение механизма разложения хлористого азота.

Можно считать, что реакция в газовой фазе по всей вероятности имеет цепной характер. Наличие верхнего предела и периода индукции является одним из веских доказательств в пользу цепного механизма. Присутствие нестойких промежуточных продуктов, ускоряющих реакцию, также говорит в пользу цепного механизма.

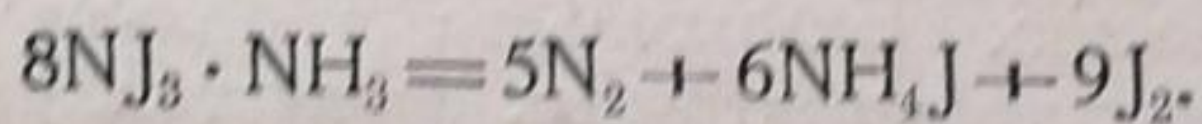
Относительно существования нижнего предела воспламенения еще ничего определенного сказать нельзя. Точно так же еще совершенно не ясно происхождение и роль местных вспышек перед воспламенением газа. Вполне возможно, что в более чистых условиях, при применении кранов без смазки и подборе подходящей поверхности, картина явлений резко изменится.

Поведение жидкого хлористого азота при нагревании ставит его в совершенно особое положение по сравнению с другими взрывчатыми веществами. Если при охлаждении нами была установлена особая „температура взрыва“, равная -25°C , которая целиком относится к реакции в газовой фазе, то при нагревании жидкого хлористого азота также наблюдается весьма своеобразная температура взрыва, которая связана с реакцией в жидкой фазе. Это исключительное своеобразие заключается в том, что обыкновенно для взрывчатых веществ наблюдается определенная зависимость между температурой взрыва и периодом задержки, а для жидкого хлористого азота такой зависимости не наблюдается. Хлористый азот или почти мгновенно взрывает при 60°C или при 55°C совершенно не взрывает. Разбавление продуктами разложения только повышает температуру взрыва, но несколько не изменяет характера разложения. Обычно употребляемая для взрывчатых веществ характеристика чувствительности к нагреванию, в виде так называемой температуры взрыва или вспышки, без сопоставления с временем задержки вообще лишена какого-либо определенного смысла, в то время как для хлористого азота температура взрыва не лишена своего значения, так как в данном случае никакой зависимости от периода задержки не наблюдается. Тот факт, что для жидкого хлористого азота имеет место столь резкий температурный переход от взрыва к медленному разложению, по видимому, указывает на тепловой характер взрыва, что, конечно, еще нуждается в проверке.

После выяснения некоторых взрывчатых свойств хлористого азота

нам кажется вполне уместным рассмотреть некоторые уже известные взрывчатые свойства иодистого азота.

Из галогенопроизводных азота фтористый азот является газообразным и довольно инертным веществом; хлористый азот — жидкость с довольно большой упругостью пара, очень чувствительное взрывчатое вещество; иодистый азот — твердое и очень чувствительное взрывчатое вещество. Исходя из общих свойств галогенопроизводных азота, следует полагать, что иодистый азот должен быть значительно более чувствительным и менее стойким, нежели хлористый азот, и обладать заметной упругостью пара, значительно меньшей, однако, чем у хлористого азота. Что касается того, что иодистый азот чувствительнее хлористого азота, то это, по видимому, так и есть, хотя картина значительно затемняется некоторой неопределенностью в составе иодистого азота. В зависимости от специфики приготовления получается продукт различного состава и свойств. Способность иодистого азота образовывать непрочные соединения с аммиаком, по видимому, объясняет некоторую его устойчивость в обычных условиях. К сожалению, иодистый азот в чистом виде не исследован и методика его приготовления не разработана. Обыкновенно, при некоторой стандартной методике, получают $NJ_3 \cdot NH_3$ более или менее постоянного состава. С веществом такого состава Эггертом [6] было проведено обширное исследование, причем было обнаружено интересное явление: $NJ_3 \cdot NH_3$ при высоких давлениях, порядка 3000—10000 атм, разлагается. Опытным путем было установлено, что как медленное разложение, так и взрывчатое разложение протекает по одному и тому же уравнению, которое суммарно может быть выражено в следующем виде:



В последнее время Гарнер и Латчем [7] установили, что иодистый азот, будучи хорошо откачан, в вакууме самопроизвольно взрывается. Это явление было еще раньше обнаружено Беляевым в Институте химической физики, но результаты не были своевременно опубликованы. Беляевым и Харитоновым [8] было обнаружено, что иодистый азот взрывается при сравнительно невысокой степени откачки, порядка 0,1 мм, в то время как Гарнер и Латчем установили для иодистого азота некий критический предел в 2×10^{-2} мм, ниже которого иодистый азот взрывается.

Механизм взрывчатого разложения иодистого азота под влиянием вакуума до настоящего времени остается мало выясненным, хотя этот вопрос и подвергался специальному обсуждению [9]. Гарнер и Латчем объясняют механизм взрывчатого разложения тем, что адсорбированные на поверхности твердого иодистого азота вода и иод обрывают цепи реакции, развивающейся на границе раздела. По мнению авторов, роль вакуума сводится главным образом к удалению тормозящего реакцию адсорбента. После удаления адсорбента цепи на поверхности твердого иодистого азота становятся бесконечными, следствием чего является взрыв.

С такой трактовкой механизма взрывчатого разложения в вакууме мы не совсем согласны. Мы полагаем, что взрывчатое разложение иодистого азота в вакууме первоначально связано с реакцией в газовой фазе. Иодистый азот в газообразном состоянии самовоспламеняется и поджигает остающийся твердый иодистый азот. Как нами было уже показано, для хлористого азота самовоспламенение возможно при давлении паров около 2×10^{-3} мм. Вполне возможно, что пары иодистого азота будут самовоспламеняться не хуже паров хлористого азота. Присутствие воздуха затрудняет развитие реакции в газовой фазе, а адсорбированные иодистым азотом вода, иод и др. только усиливает это явление. При откачке происходит удаление агентов, мешающих развитию реакции в газовой фазе. При откачке пары иодистого азота также удаляются,

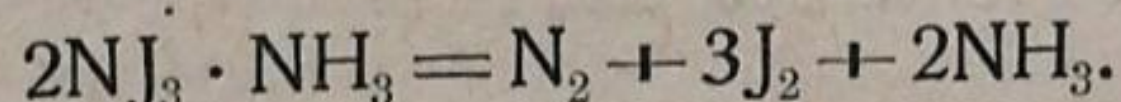
но разложение паров в непосредственном контакте с твердым иодистым азотом вполне возможно вследствие непрерывного испарения и затрудненности диффузии из внутренних слоев мелкокристаллического порошка. Разложение паров приводит к саморазогреву мелкокристаллического порошка иодистого азота и взрыву.

В этом случае на взрыв иодистого азота в вакууме будет оказывать влияние не только специфика его приготовления и адсорбированные на поверхности вещества, но и количество иодистого азота и величина кристаллов.

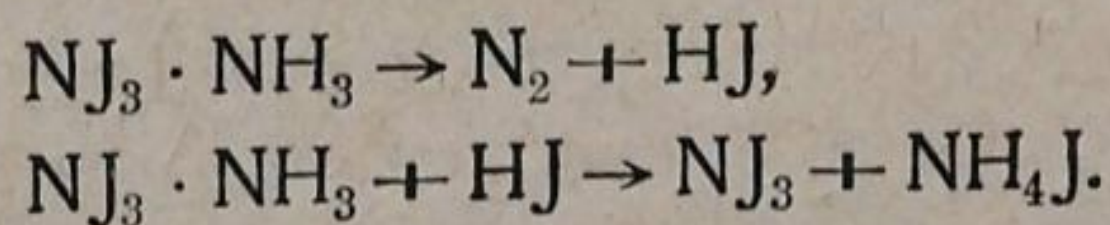
Наши предварительные качественные опыты показали, что иодистый азот может возгоняться. Возгонка производилась в медленной струе воздуха под разрежением около 5 мм. Пары вымораживались в ловушке с жидким воздухом.

Высказываемые предположения относительно механизма взрывчатого разложения иодистого азота в вакууме основываются главным образом на некоторой аналогии с подобным же разложением хлористого азота.

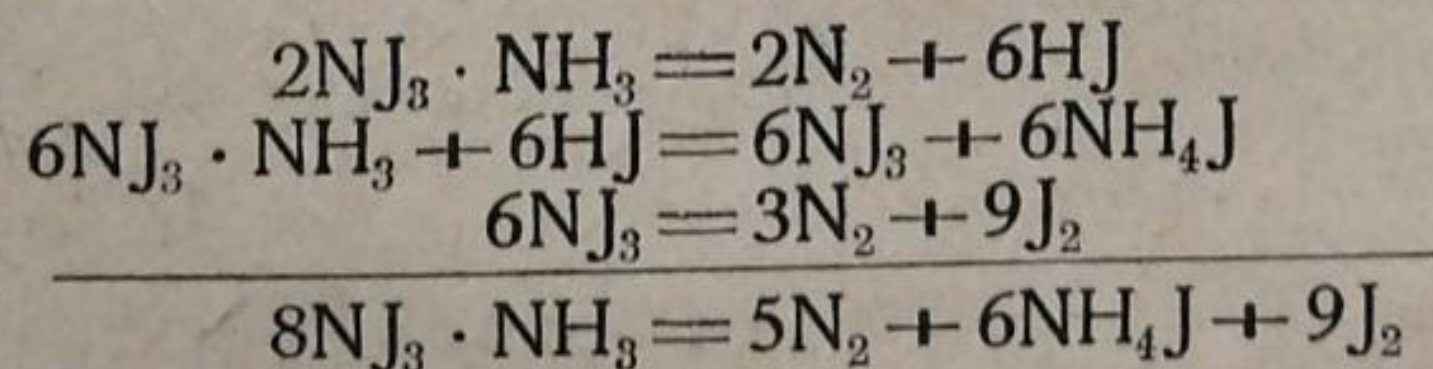
Что касается разложения иодистого азота при высоких давлениях, то в этом случае, вероятно, разложение связано с некоторыми вторичными эффектами. Повидимому, все дело заключается в присутствии непрочного связанного аммиака. С одной стороны, аммиак в обычных условиях играет роль стабилизатора, понижающего чувствительность иодистого азота, с другой стороны, аммиак все время медленно взаимодействует с иодистым азотом. При высоких статических давлениях реакция взаимодействия между иодистым азотом и аммиаком значительно ускоряется. В вакууме эта реакция замедляется вследствие возможного отщепления аммиака, хотя иодистый азот от этого повышает свою чувствительность. Поэтому в условиях вакуума состав продуктов разложения может быть несколько иным по сравнению с составом продуктов разложения в обычных условиях и при высоком давлении. Мелдрум [10] обнаружил, что в условиях вакуума иодистый азот разлагается на азот, иод и аммиак по уравнению:



В вакууме разложение идет с отщеплением аммиака, в то время как в обычных условиях и при высоком давлении образуется иодистый аммоний. Образование иодистого аммония, возможно, протекает по следующей схеме:



Из этой схемы легко получается суммарное уравнение распада, установленное опытным путем:



Разложение при высоких давлениях является специфичным только для иодистого азота. Для азидов свинца при высоких давлениях подобных эффектов не наблюдается [11].

Выводы

1. Обнаружено взрывчатое разложение хлористого азота при замораживании — оттаивании в отсутствие воздуха, которое связано с самовоспламенением паров при комнатной температуре.

2. Пары хлористого азота имеют верхний предел самовоспламенения. Нижний предел установить не удалось, так как пары самовоспламеняются, начиная с верхнего предела и ниже до 2×10^{-3} мм.

3. Воспламенению паров хлористого азота предшествуют местные вспышки, регистрируемые на фотобумаге. На воспламенение оказывают влияние нестойкие активные промежуточные продукты.

4. В жидком состоянии хлористый азот в запаянных стеклянных ампулах взрывается при 60°C в среднем через 13 сек., а при 55°C совершенно не взрывается. Разбавление продуктами разложения повышает температуру взрыва. Ниже температуры взрыва хлористый азот медленно разлагается.

5. Высказаны предположения относительно механизма разложения хлористого азота и иодистого азота.

Автор выражает глубокую благодарность Ю. Б. Харитону за интерес и ценные указания в работе.

Ленинград
Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило в редакцию
7 марта 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Dulong, Schw. J., 5, 122, 1811.
2. Бобоев и Харитон, Acta Physicochimica URSS, 7, 416, 1937.
3. Griffiths, Norrish, Proc. Roy. Soc., A 130, 591, 1931; 135, 69, 1932.
4. Bowen, Moelwyn-Hughes, Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 134, 211, 1931.
5. Вант Гофф, Очерки по химической динамике, Л., 1936.
6. Eggert, Z. Elektrochem., 27, 547, 1921.
7. Garner, Latchem, Nature, 135, 832, 1935; Trans. Farad. Soc., 32, 567, 1936.
8. Беляев и Харитон, Ж. Э. Т. Ф., 8, 870, 1936.
9. Trans. Farad. Soc., 34, 978, 1938.
10. Meldrum, Trans. Farad. Soc., 34, 947, 1938.
11. Muraour, J. Basset, C. R., 208, 809, 1939.