

СВОЙСТВА СВОБОДНЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА ¹⁾.

К. Ф. Бонгефер, Берлин.

I. СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА.

При обычных условиях водород представляет собою газ, состоящий из двуатомных молекул. Свободные водородные атомы стали доступными для эксперимента лишь в последнее время. Некоторые факты из области химии уже и раньше указывали на возможность самостоятельного существования и особенные свойства водорода „в момент выделения“ (*in statu nascendi*).

а) Водород „в момент выделения“. Если водород образуется в ходе какой-либо химической реакции, он обладает повышенной химической активностью. Ее приводили в связь с образованием атомов водорода. Большей частью речь шла о водороде, образующемся при растворении металлов в кислотах или щелочах или выделяющемся на катоде при электролизе водных растворов ²⁾. Образующиеся при этом атомы водорода, могут быть названы свободными лишь с большой натяжкой, так как они адсорбируются тем металлом, на котором они выделяются; их активность может зависеть, таким образом, и от адсорбирующего вещества.

¹⁾ Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. B. 6. 1927.

²⁾ О реакциях восстановления водородом, образующимся на катодах, см. работы Габера (Haber) ZS. f. phys. Chem., начиная с 32 (1900) 193, а также Фёрстера (Förster) „Elektrochemie wässriger Lösungen“, глава „Elektrolytische Reduktion“. О многочисленных реакциях восстановления органических веществ водородом в момент выделения см. Houben-Weyl. 2, 373.

Уточнение наших представлений о ходе химических реакций позволило предположить промежуточное появление свободных атомов водорода и при таких реакциях, где его нельзя непосредственно доказать, например при образовании бромистого водорода из брома и водорода в газовой среде ¹⁾, при соединении хлора с водородом под действием света ²⁾ или в индуцированной реакции ³⁾. (Относительно механизма этой реакции существуют еще некоторые сомнения.) В последнее время получены указания на образование атомного водорода при реакции между газообразной H_2SO_4 и твердым Na ⁴⁾. Однако для изучения свойств свободных атомов водорода эти системы являются по большей части слишком сложными и неподходящими.

б) Свободные атомы в термическом равновесии. По теореме Нернста можно вычислить с достаточным приближением равновесие между свободными атомами и молекулами для заданной температуры и давления. Теплота образования молекулы водорода из атомов известна. По спектроскопическим данным она равна $4,34 \text{ V} = 100,1 \text{ б. кал}$ при абсолютном нуле. Изменение удельных теплоемкостей также достаточно хорошо известно. В уравнение

$$\ln K_p = -\frac{U_0}{RT} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_p(H_2)}{T} dT + \frac{2}{R} \int_0^T \frac{C_p(H)}{T} dT - i_{H_2} + 2i_H,$$

где K_p — константа диссоциации (измеренная в парциальных давлениях), U_0 — тепловой эффект при абсолютном нуле, C_p — теплоемкость при постоянном давлении, i — химическая константа, R — газовая константа, T — абсолютная температура, небольшая численная неопределенность вносится только химической константой i . Это объясняется тем, что входящий в нее статистический вес молекулы и атома еще

¹⁾ Bodenstein und Lüttkemeyer, ZS. f. phys. Chem. 114 (1925), 208.

²⁾ Nernst. Theoretische Chemie, 11—15. Aufl. Стр. 905.

³⁾ V. Bogdandy und Polanyi, Naturwissenschaften, 15 (1927) 410.

⁴⁾ Bogdandy und Polanyi, Naturwissenschaften, 14 (1926) 1206.

не установлен. Опыт Штерна-Вреде (Stern, Wrede)¹⁾, позволяет считать статистический вес атома равным 2; все же в вычислении остается неопределенность вследствие остающегося момента протонов, как для атома так и для молекулы. Для последнего экспериментальные исследования над упругостью пара²⁾ и газовым равновесием³⁾ не дали еще окончательных результатов.

Экспериментальный подход к вопросу о термическом образовании свободных атомов осуществляется двумя разными методами, которые дают результаты согласные между собой и с требованиями теоремы Нернста.

Температуры, при которых диссоциация становится заметной, получаются при взрывах газовых смесей. В присутствии газовых молекул диссоциация проявляется в аномальном возрастании удельных теплоемкостей и давления с температурой. Ближайшее исследование показывает, что термодинамическое равновесие диссоциации успевает установиться, несмотря на короткое время протекания реакции. На основании своих опытов Воль (Wohl)⁴⁾ дает константу равновесия в форме определяемой выбором статистических весов H и H_2 , которые он принимает равными единице. Если для H положить его равным 2, как указано выше, то прямо получается Витмеровская (Witmer) теплота диссоциации, в пределах ошибок опыта⁵⁾.

При понижении давления, диссоциация наступает при более низких температурах. Лэнгмюр (Langmuir) (см. указатель литературы, №№ 9—21) в ряде классических работ изучил диссоциацию на накаливаемых вольфрамовых нитях. На основании своих результатов он представляет константу диссоциации в следующем виде (в соответствии с формой, даваемой теоремой Нернста)

$$\log_{10} K_p = -\frac{21\,200}{T} + 1,765 \log_{10} T - 9,85 \cdot 10^{-5} T - 0,256.$$

¹⁾ См. стр. 74.

²⁾ Simon, ZS. f. Phys. 15 (1923) 312.

³⁾ Eucken und Fried, там же, 49 (1924) 36.

⁴⁾ Wohl, ZS. f. Elektrochem. 30 (1924) 49.

⁵⁾ Simon, ZS. f. phys. Chem. 123 (1926) 383.

Следующая таблица дает некоторые вычисленные таким образом значения (см. указатель литературы № 18).

ТАБЛИЦА 1.

T абс.	K_p (атм.)	T абс.	K_p (атм.)
300°	$2,63 \cdot 10^{-67}$	2800°	$9,58 \cdot 10^{-3}$
1000°	$5,50 \cdot 10^{-17}$	3000°	$3,30 \cdot 10^{-2}$
1200°	$2,48 \cdot 10^{-13}$	3200°	$9,78 \cdot 10^{-2}$
1400°	$1,04 \cdot 10^{-10}$	3400°	0,256
1600°	$9,81 \cdot 10^{-9}$	3600°	0,598
1800°	$3,42 \cdot 10^{-7}$	3800°	1,24
2000°	$5,93 \cdot 10^{-6}$	4000°	2,56
2100°	$2,02 \cdot 10^{-5}$	4500°	10,9
2200°	$6,18 \cdot 10^{-5}$	5000°	34,7
2300°	$1,71 \cdot 10^{-4}$	6000°	169,0
2400°	$4,36 \cdot 10^{-4}$	7000°	649,0
2500°	$1,04 \cdot 10^{-3}$	8000°	$1,56 \cdot 10^3$
2600°	$2,30 \cdot 10^{-3}$	9000°	$3,03 \cdot 10^3$
2700°	$4,82 \cdot 10^{-3}$	10000°	$5,00 \cdot 10^3$

Способ Лэнгмюра позволил выяснить многие свойства свободных атомов. В дальнейшем мы часто будем возвращаться к этим работам.

Если водород растворен в другой среде, то константа равновесия зависит от природы этой среды. Во многих металлах, например Pt, Cu, уже при низких температурах достигается полная диссоциация¹⁾.

При этих условиях следует допустить повышенную диссоциацию также и для адсорбированного на поверхности водорода. Повышенную реактивную способность адсорбированного водорода при каталитических реакциях можно тогда объяснить его атомарным состоянием. Это представление

¹⁾ Sieverts und Jurisch. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45 (1912) 221. ZS. f. phys. Chem. 77 (1911) 591. См. также: Borelius, Ann. d. Phys. 83 (1927) 121; там же литература.

было обосновано Поланьи¹⁾). Мы им, однако, не будем пользоваться в дальнейшем, так как эти атомы не могут считаться свободными, ввиду связывающих их адсорбционных сил.

с) Свободные атомы при газовых разрядах. При разрядах водород может быть разложен на атомы: это видно по испусканию бальмеровского спектра. Однако этим путем нельзя узнать, сколько атомов при этом образовалось. Вуд (Wood) (см. указатель литературы №№ 35—38) дал очень действительный метод получения водородных атомов разрядом при низком давлении. Ниже мы еще вернемся к этому методу. Из количества теплоты, освобождающейся при воссоединении атомов, а также из химических реакций можно заключить, что легко получаются концентрации, значительно превышающие 20% (см. указатель литературы № 2). Прделанные Вреде (указатель литературы № 39) и Тэйлором и Фипсом (№ 29) опыты над атомным пучком также показывают, что концентрация атомов здесь довольно высока.

Механизм разложения молекул может быть различным. Преобладает по всей вероятности процесс, при котором молекула разбивается от электронного толчка на возбужденный и невозбужденный атом; избыток энергии может превратиться в энергию перемещения разлетающихся атомов и может быть обнаружен по возникающему эффекту Доплера²⁾).

В вольтовой дуге также появляются водородные атомы, и притом, как показал Лэнгмюр (№№ 18, 22), в высокой концентрации (см. стр. 71).

д) Фотохимическое получение свободных атомов. Фотохимических способов получения водородных атомов существует несколько. Так, например, они появляются при освещении молекулярного водорода светом, длина волны

1) Polanyi, *Zs. f. Elektrochem.* 27 (1921) 142; см. также опыты Кистяковского и Тэйлора (G. Kistiakowsky and H. S. Taylor), *Journ. of. Phys. Chem.* 30 (1926) 1356; *ZS. f. phys. Ghem.* 125 (1917) 341.

2) Blackett und Franck, *ZS. f. Phys.* 34 (1926) 389; см. также Hughes and Skellet. *Phys. Rev.* 30 (1927) 11.

которого меньше $850 \text{ \AA}$. Это утверждение основывается на виде спектра поглощения, который, начиная с $849,4 \text{ \AA}$, является сплошным и отвечает диссоциации молекулы на возбужденный (двуквантовый) и невозбужденный атом¹⁾.

Другой путь — сенсibilизированная световая реакция. Смесь Hg и H₂ освещается ртутной линией $2536,7 \text{ \AA}$ (указатель литературы № 6). Возбужденный Hg сталкивается с H₂, и некоторая часть этих столкновений приводит к диссоциации, либо непосредственно, либо косвенным путем через образование молекулы HgH и H-атома²⁾. Получающиеся при этом атомы могут быть обнаружены химическим путем. Вместо ртути в состоянии 2^3P_1 может действовать ртуть в состоянии 2^3P_0 (см. №№ 26, 27). Наконец, образование водородных атомов может быть доказано при фотохимическом разложении иодистого водорода³⁾. Оно предсказано теорией Варбурга.

II. Способы получения свободных атомов водорода.

Не все указанные способы образования атомного водорода могут быть использованы для его получения в более или менее значительных количествах. Мы здесь опишем применявшиеся до сих пор методы.

а) Получение атомов термической диссоциацией. Впервые свойства свободных атомов были изучены Лэнгмюром (указатель литературы № 14), выработавшим этот метод. Принцип его аппаратуры очень прост. Она состоит из насоса, дающего высокий вакуум, манометра Мак-Леода и стеклянной колбы, в которой находится накаливаемая электрическим током вольфрамовая проволока (лампы с вольфрамовой нитью). Между манометром и колбой находится U-образная трубка, охлаждаемая жидким воздухом,

¹⁾ Dieke und Hopfield. ZS. f. Phys. 40 (1927) 299.

²⁾ К. Т. Комптон. Phil. Mag. (6) 48 (1924) 360; см. также указатель литературы № 4.

³⁾ Bonhoeffer und Farkas, готовится к печати.

для удаления паров ртути. Колба (с проволокой) сначала нагревается и эвакуируется до очень низкого давления. Если затем ввести в аппаратуру водород, то при накаливании вольфрамовой проволоки он диссоциирует на атомы в большей или меньшей степени, в зависимости от давления.

Эта диссоциация проявляется прежде всего в ненормально высокой теплопроводности (№№ 9, 10, 13) газа. Таблица 2 дает зависимость лэнгмюровского „фактора формы сосуда“ от температуры для азота и водорода. Этот фактор, определяемый уравнением

$$W = s \int_{T_1}^{T_2} K dT,$$

где W — потеря энергии в ваттах в секунду, T_2 — температура нити, T_1 — комнатная температура, K — теплопроводность в функции температуры, зависит только от природы газа и от геометрических соотношений.

ТАБЛИЦА 2.

s												
T	1100°	1300°	1500°	1700°	1900°	2100°	2300°	2500°	2700°	2900°	3100°	3300°
N ₂	1,56	1,37	1,39	1,46	1,53	1,60	1,65	1,68	1,67	1,66	1,64	1,61
H ₂	0,88	0,84	0,86	0,99	0,99	1,06	1,83	1,39	1,84	2,05	3,53	4,60

Тогда как для азота s остается при всех температурах практически постоянным, у водорода оно начинает аномально увеличиваться, начиная с 2000°.

Уже качественно можно установить, что здесь происходит диссоциация, так как при понижении давления (способствующем диссоциации) эффект становится яснее. При пониженном давлении теплоотдача с ростом температуры становится большей, чем при высоких давлениях (см. табл. 3).

Это показывает, что эффект не вызывается образованием эндотермического соединения вроде H_2 .

Из этого представления можно вычислить с достаточным приближением теплоту диссоциации, независимо от специальных предположений, относящихся к механизму явления (см. стр. 77).

Далее, диссоциация сказывается при низких давлениях (10^{-2} — 10^{-3} мм) в так называемом „clean-up“-эффекте: при температурах вольфрамовой нити от $1300^\circ T$ абс. до $2500^\circ T$ абс. давление водорода в замкнутом пространстве постепенно понижается, что объясняется адсорбцией свободных атомов водорода на стеклянных стенках (см. адсорбция атомов). Наконец, при низких давлениях можно доказать и (в ограниченных пределах) изучить химическую активность Н-атомов.

Таблица 3.

T абс.	Потеря энергии в ваттах на см		50 мм 760 мм
	760 мм	50 мм	
1500	4,9	2,6	0,53
1700	6,8	3,4	0,50
1900	8,7	4,2	0,48
2100	10,9	5,8	0,53
2300	13,9	8,2	0,59
2500	17,1	13,2	0,77
2700	23,7	21,0	0,89
2900	33,8	36,3	1,08
3000	51,8	58,0	1,12

В обоих последних случаях воспроизводимые результаты получаются только при совершенно определенном характере стенок сосуда и при отсутствии шлифов и кранов. В опытах Лэнгмюра газ приходит в соприкосновение только со стеклом и ртутью и — при микро-газовом анализе — с платиной.

В другой установке Комптон¹⁾ и Дёффендак²⁾ получали атомы водорода термическим путем. Вольфрамовая печь, которая может быть применена для диссоциации, описана в Journ. Opt. Soc. 8 (1922) 910.

б) Получение атомов тихим разрядом. Основы этого метода заложены Вудом (указатель литературы № 35). Путь, на который он вступил первым, оказался наиболее удобным для изучения свойств Н-атомов. Мы опишем здесь установку (рис. 1), которая оправдала себя в дальнейших исследованиях (№№ 1, 4).

В этой установке возникающие в разрядной трубке водородные атомы должны быть уведены как можно дальше от места разряда. Они исследуются в пространстве R , раньше чем они могут исчезнуть в результате рекомбинации.

Критерием того, достигнуты ли те условия, при которых получается много атомов Н, является прежде всего интенсивность бальмеровского спектра в разрядном пространстве. Концентрация Н-атомов определяется в значительной степени характером стеклянных стенок, на которых при определенных условиях происходит сильное каталитическое воссоединение Н-атомов (см. стр. 82). Осложнения, вызванные ионами, появляющимися при разряде, несущественны ввиду малой концентрации этих ионов. Это было доказано специальными опытами (указатель литературы № 2). С возможностью образования H_2 мы не считались, так как существование таких молекул оказалось нереальным³⁾.

с) Получение атомов при сенсibilизированной световой реакции. Вышеописанный метод Карио и Франка (указатель литературы № 6) часто применяется для получения водородных атомов. Первоначальная установка очень проста. Диффузионным насосом эвакуируется кварцевая трубка, в которой находится несколько капель ртути. Через раскаленную палладиевую трубку вводится водород, и давление измеряется маклеодом. Если теперь осве-

¹⁾ Olmstead and Compton, Phys. Rev. 22 (1923) 559.

²⁾ Duffendack, Phys. Rev. 20 (1922) 665.

³⁾ A. Bach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 58 (1925) 1368. Paneth, Klever und Peters, ZS. f. Elektrochem. 33 (1927) 102.

тить кварцевую трубку светом ртутной лампы с необращенной линией $2536,7 \text{ \AA}$ (охлаждение, магнитное поле), то в замкнутом объеме водорода наблюдается понижение давления вследствие адсорбции атомов водорода, как в опыте Лэнгмюра. Так как линия поглощения очень узка, эффект сейчас же исчезает, если центральная часть линии в излучении лампы отсутствует вследствие самообращения. Карио и Франц работали при сравнительно низком давлении (не

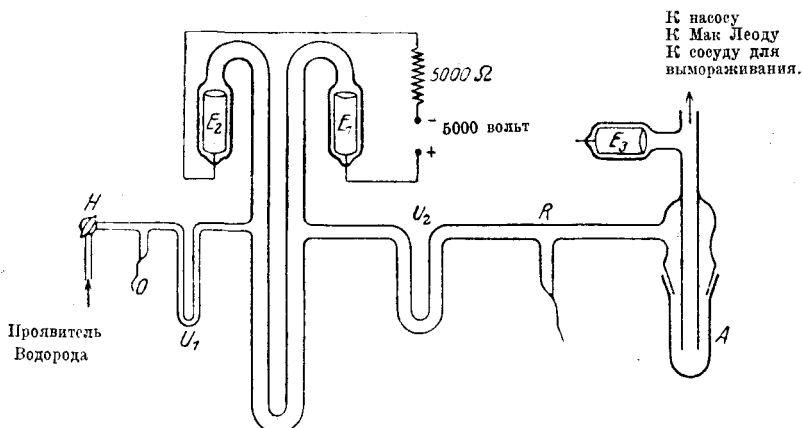


Рис. 1. Входящий через кран H освобожденный от кислорода водород может быть влажным или сухим. В последнем случае к нему добавляется в O кислород и получающийся водяной пар вымораживается в U_1 . Сила разрядного тока между электродами E_1 и E_2 колеблется между 100 и 500 мА. Выходящий из разрядной трубки со скоростью нескольких метров в секунду при давлении в $0,5 \text{ мм}$ атомный водород может быть разрушен охлаждением жидким воздухом в U_2 . Происходящие в R химические реакции могут давать газообразные продукты, которые вымораживаются в A и затем анализируются. E_3 — вспомогательный электрод, при помощи которого направляются разряды в аппаратуру для ее очистки.

выше нескольких мм). Для некоторых целей удобно пользоваться значительно большими давлениями вплоть до атмосферного. Линия поглощения $2537 \text{ \AA}$ при этом сильно расширяется и получается более полное использование энергии. Такая установка годится уже для исследования реакционной способности атомов водорода в газовых смесях. На рис. 2 изображена установка, применявшаяся Маршаллом и Тэйлором (№№ 24, 25, 33, 34).

Этот метод дает в газовых смесях неоднозначные данные для хода реакции, так как по большей части остается невыясненным, какой из компонентов реакции возбуждается столкновением с атомом ртути в состоянии 2^3P . Однако хорошее согласие результатов, получаемых этим методом, с даваемыми другими способами показывает, что до сих пор такие осложнения на практике не встречались.

д) Атомы водорода в вольтовой дуге. Наконец, нужно упомянуть еще об одном методе, который уже нашел техническое применение (указатель литературы № 22). Лэнгмюр (№ 18) связал вышеуказанную большую продолжительность жизни H-атомов, образованных при тихом разряде, с тем обстоятельством, что для поддержания дуги в водороде при атмосферном давлении необходимо необыкновенно высокое падение потенциала.

Соответствующий этому большой отток энергии в стационарном состоянии не может быть осуществлен ни теплопроводностью, ни конвекцией, ни излучением, а только лишь диффузией свободных водородных атомов.

Опыт показывает, что двадцати-амперная дуга между вольфрамовыми электродами в 6 мм сечением, косо вставленными в трубку из алундума (сечение 10 см), через которую притекает водород, расплавляет за несколько секунд 2—3-миллиметровые железные проволоки на расстоянии в 3—5 см от дуги. Напряжение на электродах варьирует от 300 до 800 вольт, расстояние между электродами — до 2 см. Быстрое плавление проволок может быть отчасти объяснено каталитическим соединением атомов водорода в молекулы на

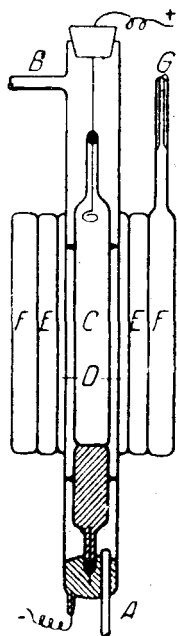


Рис. 2. Ртутная лампа *C* охлаждается водяным холодильником *AB*; эвакуированное кольцевое пространство *D* позволяет держать температуру в светофильтре *E* (наполненном смесью *CI* и *Br*) и в реакционном пространстве *F* независимой от температуры воды (Marshall, Journ. of Phys. Chem. 30 (1926) 37).

поверхности металла. В пользу этого взгляда говорит то обстоятельство, что молибденовая палочка (с температурой плавления 2800° абс.) вследствие своей каталитической активности расплавляется скорее, чем палочка из кварца (температура размягчения 1900° абс.). Если объяснение правильно, то из данных Лэнгмюра о длине пробега свободных Н-атомов (не меньше 7 мм) следует заключить, что при атмосферном давлении равновесие не успевает вполне

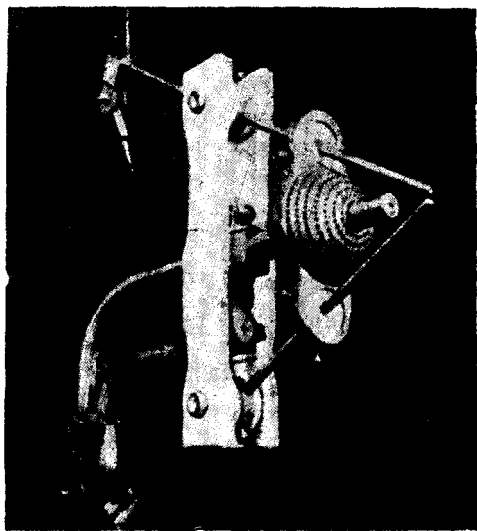


Рис. 3. Дуга для пламени атомного водорода.

установиться за $\frac{1}{10}$ секунды. Это довольно удивительно и стоит в некотором противоречии с данными, полученными взрывным методом.

Техническое значение открытия Лэнгмюра состоит не столько в высокой температуре пламени Н-атомов (Лэнгмюр оценивает ее в 4000° абс. по аналогии с оценкой температуры обычных пламен — из теплоты реакции, изменения тепло-

емкости с температурой и степени диссоциации), сколько в полном отсутствии углерода, азота и кислорода.

На рис. 3 показан аппарат, сконструированный для сварки в дуге с атомным водородом. Между двумя вольфрамовыми электродами продувается быстрая струя H_2 . Из маленьких отверстий, расположенных в виде сита, одновременно выходит медленный ток водорода, обмывающий свариваемое место и защищающий его таким образом от окисления.

С трудом свариваемые другими способами специальные сорта стали и другие металлы свариваются по этому методу вполне надежно и сохраняют свои механические свойства.

III. Физические свойства водородного атома.

а) Поглощение света и дисперсия. Спектр поглощения водородного атома в нормальном состоянии (которым мы здесь и ограничиваемся) при определенных условиях еще не изучен. Недавно Лайман¹⁾ в связи с другими исследованиями получил первые четыре члена серии Лаймана в спектре абсорбции.

Дисперсию в атомном водороде пытался определить экспериментально Лангер²⁾. Он получал газ в разрядной трубке. Существенная неопределенность вносится тем, что при измерениях остается неизвестной концентрация H-атомов. Прямое определение затруднительно. Предварительная оценка, предпринятая на основании других работ (указ. лит. № 2) и страдающая значительной неопределенностью, дала ему для n^2-1 значение $1,36 \cdot 10^{-4}$ вместо $2,29 \cdot 10^{-4}$, получающегося теоретически (на основании новой квантовой теории) из величины квадратичного эффекта Штарка³⁾. При этом n обозначает коэффициент преломления для бесконечно длинных волн.

Расхождение не настолько велико, чтобы его можно было считать реальным⁴⁾.

б) Потенциал возбуждения и ионизации. Потенциалы возбуждения атомного водорода были измерены Олмстедом и Комптоном⁵⁾. При давлении в несколько сотых мм водород нагревался до 2800° в вольфрамовой печи и при этом почти нацело диссоциировал. Фотоэлектрическим методом наблюдалось, при каких скоростях электронов возбуждалось свечение атомов. Первые шесть потенциалов воз-

¹⁾ Lyman. Nature, 118 (1926) 156.

²⁾ Langer. Proc. of the Nat. Acad. of Sciences (USA) 12 (1926) 639, 644.

³⁾ Van Vleck. Proc. of the Nat. Acad. of Sciences (USA) 12 (1926) 662.

⁴⁾ Лангер сам вывел теоретически значение $3,34 \cdot 10^{-4}$ и осторожно высказывает мнение, что расхождение между теорией и опытом реально.

⁵⁾ Loc. cit.

буждения дали значения 10,15; 12,05; 12,70; 13,00; 13,17; 13,27; 13,54 вольта, в полном согласии с теорией Бора.

Точность измерений авторы оценивают в 0,05 вольта.

Ионизационный потенциал водородного атома был найден Дёффендаком¹⁾, причем также обнаружилось полное согласие с теорией. Он наблюдал кривую зависимости тока от напряжения для дуги низкого напряжения в атмосфере атомарного водорода, полученного термической диссоциацией. При 13,5 V дуга образовывалась и обрывалась.

с) Магнитный момент свободных атомов. Магнитный момент свободного атома был определен одновременно и независимо Вреде (№ 39) в институте Штерна и Фипсом и Тэйлором (№ 29) по методу атомного пучка Штерна и Герлаха. Оба нашли значение, совпадающее с магнетонном Бора; по новой теории этот момент объясняется „вращательным импульсом“ вращающегося электрона. Главные опыты в обеих работах были проделаны с водородными атомами, полученными при тихом разряде. В обоих случаях применялись очень сходные методы. Атомный пучок выходит через стеклянную щель Sp_1 (у Фипса и Тэйлора $0,075 \times 3$ мм, у Вреде $0,05 \times 3$ мм), полученную впаиванием металлического листка в стекло и последующим растворением его в кислоте. Металлическая щель здесь непригодна вследствие каталитического действия на рекомбинацию атомов. Подробности установки Вреде показаны на рис. 4.

Присутствие атомов доказывалось их восстанавливающим действием на смесь окиси молибдена с азотнокислым серебром. На рис. 5 изображен один из снимков Вреде. Простая полоска показывает место, куда попадают H-атомы при отсутствии магнитного поля. (Пластика Pl при этом поворачивалась на некоторый угол.) Из расстояния между обеими линиями двойной полоски определяется расщепление пучка в неоднородном поле, соответствующее одному магнетону и стоящее в соответствии с требованиями теории для дублета S -терма.

¹⁾ Duffendack, Phys. Rev. 20 (1922) 665.

Фипс и Тэйлор качественно установили также магнитный момент атомов, полученных по методу Лэнгмюра.

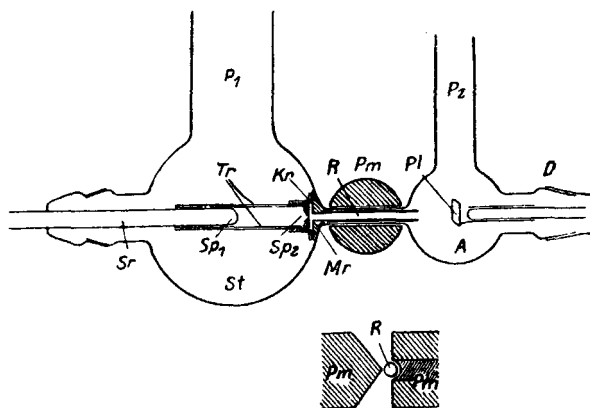


Рис. 4. Атомный пучок R вырезается щелями Sp_1 и Sp_2 ; к P_1 и P_2 подключены быстродействующие насосы. В поле магнитов P_m пучок R расщепляется и попадает на пластинку Pl . Пространство, в котором находятся атомные лучи, St , и пространство, в которое они попадают, A , соединяются только посредством Sp_2 . Части Tr , Kr и Mr служат для монтировки и юстировки системы щелей. По Вреде.

Количественные определения здесь затруднены различной термической скоростью атомов.

д) Действующий диаметр свободного атома. Фрэзер¹⁾ недавно поставил опыт для определения действующего диаметра (Wirkungsquerschnitt) свободного водородного атома в зависимости от его ориентировки в пространстве. Наглядное представление боровской модели атома заставляет ожидать, что для сечения в плоскости планетной орбиты электрона диаметр атома значительно больше, чем для сечения ей перпендикулярного. Уже прежние опыты²⁾ показали, что такое пред-

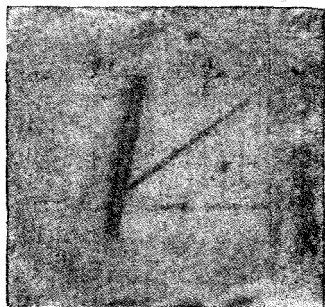


Рис. 5. По Вреде.

¹⁾ R. G. I. Fraser, Proc. of Roy. Soc. of Amsterdam, 114 (1927) 212.

²⁾ Schütz. ZS. f. Phys., 38 (1926) 859.

ставление предъявляет слишком большие требования к модели атома. Фрэнклер доказал экспериментально, что диаметр атома не зависит от его ориентировки. При этом для

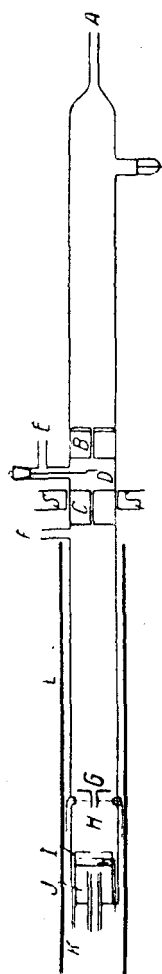


Рис. 6. — АВ разрядная трубка. К Е и F' присоединены два насоса. А и К — подводка газа. С и S — магнитная защита соленоида L, который создает магнитное поле для квантования направлений в пучке. H — конденсатор для удаления ионов. G — латунная диафрагма. I — термостатик, улавливающий пучок. D — заслонка. По Фрэнклеру.

получения определенной ориентировки H-атомов он пользовался только что описанным квантованием направлений в магнитном поле.

Атомный луч получался из каналовых лучей, заряженная часть которых удалялась электрическим полем. При помощи соленоида осуществлялось квантование направлений. Когда при этом плоскости электронных орбит ориентируются перпендикулярно направлению пучка, что увеличивает действующий диаметр и число столкновений с молекулами оставшегося газа, число нейтральных атомов, исчезающих в результате ионизации, при этих столкновениях должно было бы увеличиться. Оказалось, однако, что число столкновений и, следовательно, действующий диаметр в пределах точности измерений (2—3%) не зависят от ориентировки.

Теория Шрёдингера дает этому наглядное объяснение: характеристическая функция дифференциального уравнения имеет для нормального состояния сферически-симметричную форму.

Таким образом в электрическом отношении H-атом сферически симметричен.

IV. Соединение H-атомов в молекулы H_2 .

а) Энергия соединения. Для определения теплоты диссоциации водородной молекулы на атомы существует несколько совершенно независимых друг от друга методов, ре-

зультаты которых находятся между собой в полном согласии. Первым делом нужно упомянуть спектроскопический метод Витмера и Дике-Гопфильда, наиболее непосредственный и точный. Из теоретического анализа полосатых спектров, сделанного Витмером¹⁾, колебания ядер в молекуле могут быть найдены для нормального состояния почти до диссоциации молекулы. Если произвести незначительную экстраполяцию до самой диссоциации, то, при допущении, что разлетающиеся атомы находятся в нормальном состоянии, получим теплоту диссоциации при абсолютном нуле, равную $4,34$ вольта $= 100,1$ б. кал (верхний предел $105,2$ б. кал, нижний предел $-94,6$ б. кал). Это допущение кажется весьма естественным и оправдалось также в других случаях.

Далее, Дике и Гопфильд²⁾, рассматривая H_2 -молекулу с возбужденным электроном, показали, что существуют две системы полос, термы которых при сильных колебаниях ядер переходят в системы, соответствующие одному возбужденному и одному нормальному атому. Так как энергия возбужденного (двухквантового) H-атома известна, то отсюда также получается теплота диссоциации. Она равна $4,34 \pm 0,1$ V. Если же исходить из начала сплошного спектра, получается $4,38$ V.

Практически совпадающие с этим результаты получаются применением взрывного метода, принцип которого был указан выше. Здесь получается 95 б. кал или, если принять статистический вес для водородного атома равным двум, — несколько высшее значение, совпадающее с витмеровским. Так как в это вычисление входит много переменных, было бы неудивительно, если бы совпадение было бы даже несколько худшим.

Лэнгмюр (№№ 13, 19—21) первый стал определять теплоту диссоциации. Из своих опытов он вывел сначала 130 б. кал, затем 84 и наконец 97 б. кал; Иснарди (Isnardi), пользуясь очень упрощенным вычислением, нашел 95 б. кал.

¹⁾ Witmer, Proc. of the Nat. Acad. of Sciences (USA) 12 (1926) 238; Phys. Rev. 28 (1926) 1223.

²⁾ Diecke und Hopfield, Zeitschr. f. Phys., 40 (1927) 299.

Порядок величины и здесь получился совпадающий с другими данными.

Боденштейн и Юнг¹⁾ вычислили из кинетики образования бромистого водорода 107 ± 3 б. кал. В основу вычисления положено допущение, что скорость процесса определяется реакцией $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$ и что наблюдаемую температурную зависимость можно толковать как теплоту активации, в точности равную тепловому эффекту.

Наконец, теплоту диссоциации можно оценить из спектров хемилюминесценции (указ. лит. № 3), вызванной атомным водородом. Так, оказывается, что им можно еще возбудить группу ОН, энергия возбуждения которой равна 92 б. кал, линию же ртути $2537 \text{ \AA} = 112$ б. кал возбудить не удастся. Отсюда, с некоторой осторожностью, можно заключить, что энергия диссоциации больше 92 и меньше 112 б. кал.

К сожалению, измерения потенциалов ионизации по методу электронного удара не удалось превратить в способ для определения теплоты диссоциации, как на это сначала надеялись. Первичный процесс здесь всегда заключается в образовании молекулярного иона. Появление атомионов объясняется осложнениями, вызванными вторичным перенесением энергии на молекулярный ион²⁾.

б) Кинетика соединения Н-атомов. — а) *Гомогенное соединение атомов*. Еще недавно не существовало никаких представлений о том, каким путем протекает химическая реакция такого типа, как соединение двух водородных атомов между собой. Вообще принималось, что такие реакции протекают очень быстро. Этот взгляд способствовал тому, что вопрос об изучении свободных водородных атомов считался очень трудным. Известна была только одна, быть может, аналогичная реакция ассоциации ($2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$), о ходе которой имелись экспериментальные данные, и эта реакция протекала действительно с очень большой скоростью. Грюнейзен и Гёнс³⁾ установили по методу Нернста, измере-

¹⁾ Bodenstein und Jung, ZS. f. phys. Chem. 121 (1926) 127.

²⁾ Dorsch und Kallmann, ZS. f. Phys., 44 (1927) 565.

³⁾ Grüneisen und Goens, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. (1924).

ниями скорости звука в диссоциирующих газах, что установление равновесия продолжается меньше чем $\frac{1}{10\,000}$ секунды.

Когда в рассуждениях относительно кинетики реакций требовалось знать скорость реакций типа $2A = A_2$, обычно принималось, что реакция успешно совершается при каждом столкновении (если не принимать во внимание незначительный „стерический“ фактор).

Это допущение было поставлено под сомнение одним наблюдением Вуда (указ. лит. № 35), который заметил, что образующиеся атомы водорода диффундируют на измеримое расстояние от места образования. Когда впоследствии оказалось возможным химическим методом количественно проследить исчезновение водородных атомов, соединяющихся в молекулы, время существования свободных атомов при давлении в несколько десятых мм оказалось равным, по меньшей мере, трети секунды. Измерение производилось по образованию сероводорода при реакции между твердой серой и атомами водорода (указ. лит. № 2). Дальнейшие наблюдения при образовании бромистого водорода из паров брома дали время существования H-атома свыше одной секунды. Это означает, что в крайнем случае каждое миллионное столкновение между двумя свободными атомами ведет к соединению. Для объяснения этого факта была предложена гипотеза, что при обыкновенном столкновении между двумя молекулами вообще не происходит соединения и что оно становится возможным только в присутствии третьей молекулы (№ 2).

Это представление совместимо с порядком величины продолжительности жизни H-атомов при этих давлениях и объясняет неоднократные неудачи опытов активирования водорода при высоких давлениях, так как при них рекомбинация ускоряется и не может произойти накопление свободных атомов. Согласно новым представлениям, можно построить такую картину. Идя по пути, избранному Витмером и Дике-Гопфильдом для определения теплоты диссоциации из колебательных термов молекулы, можно заключить, что при соединении двух нормальных атомов в нормальную молекулу электронная конфигурация не изменяется. Поэтому,

если бы с соединением двух нормальных атомов было связано излучение, то оно вызывалось бы не перескоком электрона, а только такими переходами, которые ведут от не-квантованного в отношении ротационных и колебательных квантовых чисел состояния к состояниям уже образовавшейся молекулы. Однако у неполярных молекул интенсивность этого излучения в первом приближении исчезает (отсутствие ротационно-вибрационного спектра), так что при отсутствии внешних полей мы можем с ним не считаться. Иначе говоря, состояние диссоциации молекулы H_2 является лишь крайним случаем колебательного или вращательного движения неполярной молекулы, и так же метастабильно; поэтому оно не переходит в нормальное состояние с излучением энергии. Если же отрицать возможность излучения и принимать гладкую ассоциацию при столкновении двух атомов, то мы приходим вместе с Борном и Франком¹⁾ к противоречию с законами сохранения энергии и импульса. Действительно, получающаяся на основании законов сохранения внутренняя энергия образовавшейся молекулы не будет, вообще говоря, совпадать с допустимыми по квантовым законам состояниями молекулы. Вращательный импульс до соединения также не будет квантоваться. Если не считаться с очень редкими случаями, где это все-таки имеет место (в пределах нерезкости квантовых состояний²⁾), то этим путем соединение вообще не может осуществиться.

Иначе обстоит дело при тройном столкновении. Здесь третья молекула может либо своим присутствием снять запрет с излучения, либо сама позаботиться об осуществлении квантового состояния, принимая на себя избыток энергии и импульса.

Независимо от этих рассуждений, основанных на квантовой теории, представление о тройном столкновении было уже раньше введено, исходя из соображений, классической

1) Born und Franck, ZS. f. Phys., 31 (1925) 411.

2) См. Поланьи и Вигнер (Polanyi und Wiegner). ZS. f. Phys., 33 (1925) 429; Франк и Иордан (Franck und Jordan). *Anregung der Quantensprünge durch Stöße*, Berlin, J. Springer, последняя глава.

теории. Ввиду недостатка места, мы здесь не можем на них остановиться. Это было сделано, главным образом, Больцманом (Boltzmann), Джинсом (Jeans) и Герцфельдом (Herzfeld).

Если правильно положенное нами в основу представление, что для более частого соединения в молекулы, главным образом, недостает партнеров, которые, принимая на себя избыток энергии при столкновении, препятствовали бы разлетанию атомов, то следует ожидать, что и при двойном столкновении, не ведущем к соединению, минимум потенциальной энергии атомов определяется энергией диссоциации молекулы. Отсюда следует, что этим определяется константа Сёзерланда (Sutherland) (порядок ее величины должен быть 10^4 вместо обычного 10^2) и что температурная зависимость внутреннего трения атомного водорода должна быть ненормально велика. Это можно было бы проверить экспериментально без особых затруднений.

С представлением о тройном столкновении связывалось следующее наблюдение (указ. лит. № 4). Если к току атомного водорода примешать пары Na, то испускается *D*-линия. Естественно объяснить это тем, что при рекомбинации двух атомов водорода атом натрия возбуждается в тройном столкновении. Это было бы точным обращением описанного опыта Карио и Франка (см. выше). Однако здесь образование молекулы в тройном столкновении так же не доказано, как там распадение молекулы в момент столкновения.

И здесь и там существует возможность, что процесс протекает через посредство химической реакции (в нашем случае — образование соединения NaN). Замечательно, что при этом не наблюдается испускания высших членов главной серии Na, которого можно было ожидать, исходя из теплоты диссоциации молекулы H_2 . Также не появляется синий дублет в парах цезия, что недавно было подтверждено Молером (№ 28)¹⁾. В этой селективности не следует усматривать аргумента против представления о тройном столкнове-

¹⁾ Дальнейшие отрицательные результаты Молера с Mg, Th, Zn совпадают с неопубликованными исследованиями автора.

нии. Линия S_d этим путем возбуждается (№ 28), а линия ртути 2537 Å не возбуждается¹⁾.

В ультрафиолетовой области находится полоса, которая всегда возбуждается атомным водородом, полученным в трубке Вуда. Это так называемая ультрафиолетовая полоса водяного пара, носителем которой является группа гидроксила. ОН образуется в процессе разряда и при этих давлениях, очевидно, обладает такой устойчивостью, что отсасывается вместе со свободными водородными атомами. Ее присутствие вызывается наличием незначительных следов водяного пара или кислорода, который нарочно прибавляется к газу. Как было указано выше, для возбуждения гидроксила требуется 92 б. кал, которые, вероятно, выделяются при воссоединении Н-атомов в молекулу.

β) *Соединение на твердых поверхностях.* Затруднения при экспериментировании с Н-атомами обуславливаются не столько их быстрым воссоединением в газовом пространстве, сколько их рекомбинацией на твердых поверхностях. Скорость исчезновения водородных атомов в обычных установках определяется именно этим процессом. Как мы увидим ниже, необходимо при этом предположить адсорбируемость атомов водорода.

Уже а priori можно предположить сильную адсорбируемость атомов водорода, исходя из их „ненасыщенного характера“. Действительно, существует некоторая связь между адсорбционным потенциалом и „константой Сёзерланда“ $C^2)$. Она зависит, как было указано в последнем отделе, от теплоты диссоциации. Если, как там говорилось, C для водородного атома в 100 раз больше чем для аргона, то адсорбционный потенциал примерно в 10 раз больше, т. е. атомы водорода адсорбируются так же, как атомы аргона при абсолютной температуре в 10 раз более низкой.

Тот факт, что крайне высокая адсорбируемость Н-атомов доказана экспериментально, показывает, что недопустимо ограничивать образование молекул действием Ван-дер-Вааль-

¹⁾ См., однако, стр. 88.

²⁾ Eucken, Verhandl. d. phys. Ges. 16 (1914) 345.

совых сил только случаем молекул с малой энергией диссоциации ¹⁾).

Количественно об адсорбции известно очень мало. Равновесия, ввиду экспериментальных трудностей, вообще не изучены. Лэнгмюр показал, что при попадании водородных атомов на стеклянную поверхность при комнатной температуре они там частично задерживаются. Это проявляется в известном clean up-эффекте. Однако при самых благоприятных условиях адсорбируется не больше $\frac{1}{7}$ всех атомов (вычислено из потери теплоты накаливаемой нитью); остальные атомы превращаются в молекулы. При комнатной температуре лишь незначительная часть поверхности стекла покрывается атомами; дальнейшие атомы, попадающие на эту поверхность, снова испаряются, раньше чем наступает рекомбинация. Когда поверхность стеклянной трубки находится в таком „состоянии насыщения“, свободные атомы водорода могут проходить сквозь нее. При температуре жидкого воздуха поверхность сплошь покрыта атомами водорода. Дальнейшие Н-атомы рекомбинируются с адсорбированными, так что через стеклянную трубку, охлаждаемую жидким воздухом, атомный водород не проходит. Напротив, стенки из льда при температуре жидкого воздуха адсорбируют не так сильно. Это видно из опытов Ганзена ²⁾).

На металлах адсорбция очень сильна; это понятно, так как уже в равновесии с молекулярным водородом при обыкновенном давлении многие металлы насыщаются водородом в атомном состоянии. Прямо эта адсорбция не измерялась, но из кинетики разложения H_2 на раскаленных вольфрамовых нитях можно заключить, что еще при 1500° заметная часть поверхности покрыта атомами. При более высоких температурах поверхность от них освобождается (указ. лит. № 21).

¹⁾ Для такого атомного газа собственно не существует Ван-дер-Ваальсовой константы a , с которой часто приводится в связь адсорбционный потенциал. Для такого газа скорее характерно то, что его частицы не притягиваются как независимые друг от друга силовые центры, а две взаимодействующие частицы производят на третью гораздо более слабое притягивающее действие.

²⁾ Hansen, Ann. d. Phys., 78 (1925) 558.

Сильное каталитическое действие на соединение Н-атомов яснее всего говорит в пользу адсорбционной способности металлов по отношению к атомам водорода.

Прямо из опытов, не обращаясь к рассуждениям общехимического характера, можно заключить, что при катализе необходимым условием является адсорбция атомов. Действительно, активность стенок так велика (в этом легко убедиться хотя бы приблизительным подсчетом) или, иначе говоря, за единицу времени столько атомов превращается в молекулы, что одно только случайное столкновение между двумя молекулами из газового пространства не могло бы объяснить результата, так как оно случается слишком редко. Поэтому нужно предположить, что свободный атом сталкивается с уже адсорбированным и они оба покидают поверхность в виде молекулы, как было указано выше. Каталитическая активность оказалась зависящей и от материала, из которого сделаны стенки сосуда, и от чистоты поверхности. Различную активность наблюдают спектроскопически, вводя исследуемое вещество в пространство, в котором при разряде образуются Н-атомы, и исследуя отношение интенсивностей бальмеровского и многолинейчатого спектра (Вуд). Другой способ наблюдения — сравнение температур, до которых нагреваются исследуемые катализирующие тела при прочих равных условиях в токе атомного водорода. При этом вещества могут быть непосредственно нанесены на шарик термометра. Разницы температур очень значительны, например, у

Pd 340°, Ag 278°, Cu 258°, Pb 142°.

Этими и аналогичными им способами найдено, что каталитическая способность металлов убывает в следующем ряду (указ. лит. № 2):

Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb.

Легко заметить, что в этом ряду металлы расположены в той же последовательности, какая наблюдается по отношению к катодному перенапряжению при электролизе. При электролитическом получении водорода на металлических

катодах для поддержания газообразования требуется вообще более высокое напряжение, чем то, которое соответствует обратимому процессу. Это перенапряжение уже давно приведено в связь с теми затруднениями, которые первично образованные атомы встречают при соединении в молекулы. В этом смысле металлы с низким перенапряжением должны хорошо катализировать, металлы с высоким — плохо, и это действительно оправдывается на опыте. Это является сильным аргументом в пользу приведенного представления о перенапряжении.

Далее, каталитическими свойствами обладают окислы щелочно-земельных металлов и трехвалентных элементов Al, Cr, Fe. Неглазированный фарфор и стеклянные шлифы также катализируют реакцию $2H=H_2$. Существенных различий между кварцевым и обыкновенным стеклом не наблюдается. Даже при таких малых количествах, как 10^{-8} г серебра на поверхности стекла в 1 м^2 , их каталитическая активность обнаруживается термическим путем. Сильное влияние, оказываемое кислородом на спектр испускания разряда в водороде, было также приведено в связь с каталитическими действиями. Прибавка кислорода к водороду в количестве нескольких процентов значительно усиливает атомный спектр; в водороде, совершенно лишенном кислорода, атомный спектр вообще почти не появляется (в установке Вуда). По Лэнгмюру это может быть объяснено тем, что кислород отравляет поверхность стенок и этим замедляет рекомбинацию ионов. Прибавление кислорода действительно повышает концентрацию атомов. Что это не есть чисто спектроскопический эффект, видно яснее всего из определений концентрации химическим путем (указ. лит. № 1).

Т А Б Л И Ц А 4.

Прибавляемый Br_2 в см ³	Оставшийся Br_2 в см ³	Превращенный Br_2 в см ³	Превращен. в %	Содержание O_2 в %
35,4	17,88	17,52	49,5	1
36,4	12,05	24,35	67,5	2
35,5	9, 8	25, 7	72,5	3

К водородным атомам, полученным при разряде, прибавлялись пары брома. Количества см^3 пересчитаны на комнатную температуру и атмосферное давление. Кислород применялся к струе водорода до разряда.

Отравляющее действие кислорода на катализаторы доказывается следующим опытом. Пользуются установкой, сходной с радиометром, в которой разности температур обнаруживаются вращательным моментом, сообщаемым крылышку (№ 2). Высеребренное таким образом, например, спереди справа и сзади слева и подвешенное на нити покровное стеклышко является очень чувствительным прибором для обнаружения свободных атомов и обладает малой инерцией. На таком приборе легко показать подавляющее действие кислорода на каталитическую способность металлов.

Если при постоянных условиях измерять отклонение „радиометра“ при коротких замыканиях тока (баллистическим методом) с промежутками в 5 минут, то получается всегда одинаковое отклонение. Если же между отдельными отсчетами проходят меньшие промежутки времени ($1/2$ минуты), то значения все время увеличиваются. То же самое наблюдается если ток замыкается не на несколько секунд, а на более продолжительное время. Другими словами, радиометр ведет себя так, как если бы от обработки водородными атомами он становился более чувствительным и эта чувствительность медленно исчезала. При прохождении тока в течение одной минуты повышенная чувствительность остается в течение часа. Если привести в соприкосновение с поверхностью кислород или воздух, чувствительность исчезает. Поверхность, которая в течение долгого времени соприкасалась с воздухом, в первый момент каталитически совершенно неактивна.

Зенфтлебен (№№ 30, 31) нашел такое же влияние предварительной обработки в совершенно другой установке для водородных атомов, полученных по методу Карио и Франка.

Лэнгмюр (№№ 12, 15, 17) установил „отравляющее“ действие кислорода при диссоциации молекул, доказавши, что в присутствии кислорода диссоциация молекул водо-

рода на раскаленных вольфрамовых нитях совершенно не идет.

Как будто еще не установлено, можно ли количественно свести действие кислорода на отравление стенок, или же здесь могут влиять еще другие факторы.

Если можно получить высокую концентрацию свободных атомов, как в случае получения их электрическим путем, то при контакте их с твердыми поверхностями наблюдается испускание света, точно так же, как при соединении в газовом пространстве наблюдается свечение возбужденных примешанных газов. Явление становится особенно красивым, если в качестве контактного вещества применить фосфоры с сернистым цинком (№ 4). Испускаемый при этом спектр немногим отличается от возбуждаемого светом. Однако можно показать, что здесь для возбуждения требуется непосредственный контакт и, следовательно, свечение не возбуждается косвенным путем через ультрафиолетовые лучи.

V. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.

а) Реакции с металлами. Поведение металлов по отношению к свободным водородным атомам не исчерпывается каталитической активностью. Нужно принять во внимание возможность химических реакций. Действительно, согласно Ньюмэну¹⁾, сплав Na-K дает с водородными атомами (?) белое, похожее на гидриды твердое соединение; однако в опытах Ньюмэна не установлено, действительно ли атомы являются носителями активности.

Быть может, более удивительным является то, что ртуть образует с атомами водорода летучий гидрид, который может быть обнаружен спектральным путем в газовом пространстве (№ 4). Когда атомный водород протекает над поверхностью ртути, то над ней заметно интенсивное темноголубое свечение. Спектральное разложение показывает, что свечение вызывается так называемыми полосами HgH . Может считаться экспериментально и теоретически установленным, что носи-

¹⁾ Newman, Phil. Mag. (6) 44 (1925) 215.

телем спектра является соединение ртути с водородом (№ 1). Весьма вероятно, что это двухатомные молекулы HgH . Кроме полос гидрида виден непрерывный спектр, приписываемый Франком и Гротрианом молекуле Hg_2 , а из атомного спектра только линия 2537. Линия 2537 появляется в тех же частях трубки, где и полосы гидрида, т. е. вблизи поверхности ртути. Очевидно, HgH образуется только в результате гетерогенной реакции с жидкой ртутью. Появление линии 2537 Å, которая как будто не может возбуждаться рекомбинацией H-атомов (112 б. клл), сначала кажется удивительным. При ближайшем рассмотрении, оно, однако, становится понятным, если принять, что процесс возбуждения определяется уравнением: HgH (возбужд.) + H = Hg (2^3P_1) + H₂. Действительно, наличие HgH (возбужд.) доказано спектроскопически.

Возможно, что и с другими металлами образуются аналогичные гидриды; поставленные опыты дали, однако, отрицательный результат¹⁾. При нагревании серебряной проволоки в атмосфере атомарного водорода до 600° наблюдается „распыление“, вряд ли объяснимое простым испарением. Оно может идти через промежуточную стадию образования гидрида (как, например, с As, см. ниже).

б) Реакции с металлоидами. Из реакций с металлоидами было исследовано взаимодействие H-атомов с N₂, As, P, Sb, O₂, S, Br₂, Cl₂ и J₂. Об этих реакциях можно сказать следующее.

Опыты показали, что свободные водородные атомы настолько химически активны, что они реагируют не только с большинством указанных веществ, но и с их водородными соединениями. При этом возможно, что в результате последней реакции частично снова получается исходное вещество. В таких случаях достигается не полное превращение, а некоторое стационарное состояние, положение которого определяется не только константами скорости обеих конкурирующих за H-атом реакций, но и скоростью удаления из реаки-

¹⁾ Опыты Молера (указ. лит. № 23) с Cd и неопубликованные опыты автора с Cu и Ag.

рующей смеси того или другого компонента (например вымораживанием). Как мы, однако, увидим (например при HCl), нет необходимости, чтобы при реакции H -атомов с водородистым соединением вновь получался исходный металлоид. Реакция водородного атома может здесь являться лишь первым звеном цепи реакций, в конечном результате которых происходит только рекомбинация водородных атомов. Дальше мы объясним это подробнее.

Мы рассмотрим реакции в порядке написанного выше ряда.

Большая часть исследований проведена по методу, изображенному на рис. 1, по которому H -атомы получают при тихом разряде. Если не будет специально упомянуто, то дело идет об этом методе. Во многих случаях имеются контрольные данные над H -атомами, полученными другими способами. Согласие всегда очень хорошее.

Азот. Азот совершенно индифферентен. При действии на него водородных атомов аммиак не образуется.

Лэнгмюр (№ 14) нашел такую же индифферентность азота по отношению к атомам, образующимся на накаливаемых вольфрамовых нитях (Карио и Франк¹⁾ и Маршалл и Тэйлор), к атомам, получающимся при соприкосновении с возбужденной Hg ; Тиде и Шлееде²⁾ показали, что атомы водорода, осаждающиеся на катоде, неспособны восстанавливать азот.

Эта индифферентность азота по отношению к H -атомам находится в соответствии с представлением Габера, согласно которому при синтезе аммиака молекула азота претерпевает существенные изменения, будучи адсорбирована катализатором; за это, по его мнению, говорит природа применяемых катализаторов³⁾.

Фосфор, мышьяк, сурьма. P , As и Sb дают соответствующие водородистые соединения. Для P и As количественно определялась потеря в весе за определенное время. Фосфор те-

¹⁾ Согласно их устному сообщению.

²⁾ Tiede und Schleede, ZS. f. Elektrochem. 27 (1921) 112.

³⁾ К этому же заключению пришли Г. Кистяковский и Ю. С. Тэйлор на основании специальных опытов.

рял за 5 минут 12 мг, As — 10 мг. Исчезнувшие количества не превращаются целиком в водородистые соединения. Часть фосфора или мышьяка отлагается в виде элемента на стеклянной стенке, попадая туда не в виде пара, а образуясь вторичным путем — вследствие разложения водородистых соединений активным водородом. Это было непосредственно доказано для AsH_3 (см. ниже: действие на водородистые соединения).

Кислород. Кислород реагирует с водородными атомами (указ. лит. № 3); но реакция не настолько энергична, как с галоидами (см. ниже). Возможны два продукта реакции: вода и перекись водорода. По аналогии с тем, что нам известно из лабораторной практики, следует ожидать второго: при взаимодействии водорода *in statu nascendi* с кислородом постоянно получается H_2O_2 ¹⁾.

Количество образующейся перекиси водорода настолько велико, что возможно определение ее процентного содержания (относительно метода см. № 1). Этим путем получают выходы до 76% весовых. Отсюда можно заключить, что первоначально образуется только перекись водорода и что вода получается из нее вторичным путем.

Естественно было испытать, дают ли водородные атомы, полученные по методу Карио и Франка, также перекись водорода, тем более, что Дикинсон (№ 8) показал, что полученные таким образом водородные атомы реагируют с кислородом. Образование H_2O_2 было впоследствии доказано двумя исследованиями (см. Bates, Marschall and Taylor и указ. лит. № 5).

Сера. Сера очень быстро реагирует с активным водородом, давая сероводород. Потеря веса кусочка серы за 5 минут — 6 мг. Вышеупомянутые измерения продолжительности жизни свободных атомов были проделаны с этой реакцией. Реакция протекает не до конца, как и с Р и As; на стенках сосуда образуются кислоты серы, такого же происхождения, как и для Р и As.

Хлор, бром, иод. Все три галоида образуют соответствующие водородные соединения. При соприкосновении иода с атом-

¹⁾ M. Traube, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. (1887) 1041.

ным водородом не замечается хемилюминесценции (испускания спектра флюоресценции иода). Аналогично сказанному на стр. 81 можно было бы ожидать свечения. Но, по всей вероятности, реакция $J_2 + H = JH + J$ делает невозможным возбуждение в вышеописанном смысле. Образование HJ было качественно установлено.

Если пары брома или хлор привести в соприкосновение с током атомного водорода, то место их соприкосновения очень сильно разогревается. При количественных опытах это место снаружи охлаждалось водой, чтобы исключить возможность термической реакции между молекулярным водородом и галогидом. При одинаковых количествах атомного водорода хлора реагирует больше чем брома (№№ 23, 1). Этот факт представляет интерес с точки зрения цепного механизма Нернста, из которого он непосредственно следует. Цепь, на образование которой можно было бы попытаться свести ненормально большой выход Cl_2 , во всяком случае очень коротка. Однако Маршалл¹⁾ показал, что длина реакционных цепей при фотохимическом образовании хлористого водорода становится все меньше при падающем давлении, и связал это с малой длиной цепей, наблюдаемой в данном случае. Толкование этого уменьшения длины цепей пока ненадежно. Мы рассмотрим этот вопрос в связи с поведением галогидно-водородных соединений, которые, как было уже указано, не индифферентны по отношению к атомам водорода.

с) Реакции с водородистыми соединениями. Были исследованы: CH_4 , NH_3 , AsH_3 , H_2O , H_2S , HCl , HBr .

Метан и аммиак ведут себя индифферентно или по крайней мере очень мало активны. При соприкосновении их с атомарным водородом не наблюдалось никакого термического эффекта²⁾.

Пары воды. Пары воды также не дают ни химической реакции (образования H_2O_2), ни термического эффекта. Это исключает возможность того, что перекись водорода, о ко-

¹⁾ A. L. Marshall, Journ. of Phys. Chem., 29 (1925) 1453.

²⁾ См. H_2S , HCl , HBr , CH_3Cl .

торой говорилось на стр. 90, образуется в результате реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{H} = \text{OH} + \text{H}_2$; $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$.

Сернистый и мышьяковистый водород). Эти газы сейчас же реагируют с атомами водорода. При этой реакции металлоиды осаждаются на стенках сосуда; активность водорода исчезает. При этом место соприкосновения газов нагревается. Реакции, должно быть, протекают по следующим схемам: $\text{H}_2\text{S} + \text{H} = \text{HS} + \text{H}_2$; $\text{HS} + \text{HS} = \text{S} + \text{H}_2\text{S}$; $\text{AsH}_3 + \text{H} = \text{As} + 2\text{H}_2$. Реакционной способностью AsH_3 можно также объяснить поведение As_2O_3 по отношению к H-атомам; при этом на стекло осаждается из газовой фазы мышьяковое зеркало, появляющееся в результате реакции H-атомов с промежуточно образовавшимися водородистыми соединениями.

Хлористый и бромистый водород. При соприкосновении этих газов с водородными атомами наступает сильное разогревание. Атомы водорода моментально исчезают. Можно было ожидать, что бромистый водород не будет вести себя индифферентно по отношению к водородным атомам: реакция $\text{H} + \text{HBr} = \text{Br} + \text{H}_2$ сильно экзотермична; равновесие сильно смещено направо¹⁾. Новые данные о теплоте диссоциации хлористого водорода также позволяют считать возможной быструю реакцию в направлении $\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}$. Если же исходить из цепного механизма Нернста, можно было ожидать обратного.

Является вопрос, какова судьба свободных атомов галоида, появляющихся при этой реакции. Из термохимических данных следует, что атом брома может только рекомбинироваться с другим атомом брома или с H-атомом. В обоих случаях возникает продукт реакции (HBr или Br_2), способный реагировать дальше с водородными атомами. Таким образом водородные атомы могут исчезать, причем, в зависимости от констант скорости, образуются различные количества брома. С атомами хлора дело обстоит так же, но здесь имеется еще одна осложняющая дело возможность: реакция $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$, так как здесь, по всей вероятности, обе противоположно протекающие реакции обладают одинако-

¹⁾ Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, стр. 135.

выми скоростями (константа равновесия приблизительно равна 1). Как показывает опыт, суммарный эффект у всех галогидоводородных соединений заключается в том, что водородные атомы исчезают. У бромистого водорода одновременно может быть доказано присутствие свободного брома (лит. 1). Это, конечно, отражается на ходе вышеупомянутых реакций между активным водородом и галоидами. Особенно подробно был изучен в этом отношении бром. Оказалось, что только при большом избытке брома получается постоянное количество брома, превратившегося в бромистый водород; при обыкновенных условиях с увеличением количества прибавленного брома растет и количество образовавшегося HBr , несмотря на постоянное количество H -атомов (см. табл. 5).

Т а б л и ц а 5.

Прибавленное количество брома	Количество брома превращенн в HBr
10, 9	10, 1
14, 7	12,91
25,25	16, 3

Можно было бы думать, что различные количества галогидоводородов, которые, как указано, образуются из Cl_2 и Br_2 связаны с тем, что бромистый водород, возникающий при реакции, быстрее уничтожает водородные атомы, чем хлористый водород. Однако при большом избытке галоида получается постоянное количество, и при этом нужно считать, влияние конкурирующих реакций галогидоводородов с H -атомами исключается¹⁾. При этом допущении законно предположить, что более высокий выход для хлора объясняется цепным механизмом и что при большом избытке брома количество возникающих молекул HBr равно количеству свободных атомов водорода. В месте смешения оно приблизительно равно 5%.

¹⁾ По Боденштейну и Люткемейеру (loc. cit.) вероятность реакции $\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}$ приблизительно в 10 раз меньше, чем реакции $\text{H} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{Br}$.

д) Реакции с окислами, сульфидами и галоидными соединениями металлов. Реакции этих соединений были изучены только постольку, поскольку их наступление отмечается изменением окраски. Таблица 6 служит для ориентировки; знак $+$ означает восстановление до металла; знак $-$: в течение 10 минут не наступило заметного восстановления.

Т а б л и ц а 6.

	O	S	Cl	Br	J	F
Al	—					
Mg	—		—			
Cr ⁺⁺⁺ . . .	—					
Fe ⁺⁺			—			
Co ⁺⁺			—			
Ni ⁺⁺			—			
Zn ⁺⁺	—		—			
Cd ⁺⁺		+	—		+	
Cu ⁺⁺	+	+	+			
Pb ⁺⁺	+		+			
Bi ⁺⁺⁺ . . .	+		+			
Ag ⁺	+		+	+	+	+
Hg ⁺	+	+	+			
Hg ⁺⁺	+		+			

Кроме того нужно напомнить переход трехоксида вольфрама в синий W_2O_5 , служивший у Лэнгмюра признаком наличия водородных атомов, восстановление различных нитратов и сульфатов (Cu, Pb) в металлы и $PbSO_4$ в BaS .

е) Углеродистые соединения. Наконец, упомянем некоторые реакции с углеродистыми соединениями, хотя в этой области изучена лишь ничтожная доля реакций, обещающих успех. CO и CO_2 как будто не индифферентны к атомам водорода, получающимся при разряде. В обоих случаях наблюдалось образование небольших количеств формальде-

гида. Реакционная способность этих газов ниже, чем всех вышеупомянутых.

Для восстановления окиси углерода, повидимому, более благоприятны условия опыта, осуществленные Маршаллем (№ 25), который получал значительные количества формальдегида. Маршалл объясняет это установленной им зависимостью реакции от концентрации.

При CН_4 не наблюдалось происходящего с другими соединениями водорода разогревания и никаких других признаков химической реакции. Он, повидимому, индифферентен.

$\text{CН}_3\text{Cl}$ (хлористый метил), наоборот, реагирует очень энергично. Продукты реакции пока не изучены.

Атомы водорода способны присоединяться к двойным связям и гидрировать их. Олеиновая кислота через несколько минут застывает в массу, похожую на сало. Определение иодного числа указывает на сильное гидрирование. Карбоксильная группа не затрагивается. Продуктом реакции является как будто стеариновая кислота¹⁾.

Тэйлор и Маршалл (№ 34) показали на водородных атомах, полученных по способу Карио и Франка, что они способны гидрировать двойные связи. Они изучили образование этана из этилена.

Наконец, упомянем опыты Копо, Перепо и Окара (№ 7), которые занимались восстановлением органических красок свободными атомами водорода.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Если оглянуться теперь на результаты, полученные при изучении свободных водородных атомов, то получается очень стройная картина. Во всех существенных пунктах имеется полное согласие, особенно ценное, ввиду различия применявшихся методов, в том числе и методов получения Н-атомов. Несмотря на несколько опытов, которые допускают различное толкование, согласие результатов позволяет счи-

¹⁾ Согласно опытам Ватермана и Бертрама (Waterman и Bertram), здесь происходит не присоединение водорода, а полимеризация.

чать, что в общем мы стоим на правильном пути. Большая часть данных, касающихся физических свойств свободных атомов, соединения в молекулы, адсорбируемости и химической активности, может считаться твердо установленной. Правда, значительная часть материала носит качественный характер. Отчасти это зависит от того, что вопрос о точном определении концентрации водородных атомов, полученных путем разряда, окончательно не разрешен. Разработка точного и надежного метода с этой точки зрения очень желательна. Другой недостаток, который не так легко устранить, — это трудность получения больших количеств вещества, связанная с необходимостью получать разряды при низких давлениях. Этим значительно суживаются перспективы химико-препаративного характера. Все-таки в современных установках можно получить моль свободных атомов при затрате 14 kWh ($1,2 \cdot 10^4$ б. кал), причем в этом направлении не было приложено особых усилий для улучшения результатов. Правда, при одном аппарате это продолжается 70 часов. Для лабораторных опытов этот способ и сейчас может иметь значение. Возможно, что для этой цели некоторые преимущества представит получение атомов водорода из молекул при помощи возбужденных атомов ртути. Несмотря на ряд недостатков, например сложный и неопределенный ход возможных реакций, необходимость введения в систему ртути и др., этот метод обладает тем преимуществом, что он позволяет работать при высоких давлениях. Главным вопросом здесь является источник света, который давал бы линию ртути 2537 Å без большого расширения и обращения с высокой относительной и абсолютной интенсивностью.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Boehm und Bonhoeffer, ZS., f. phys. Chem. 119 (1926) 385.
- 2) Bonhoeffer, там же 113 (1924) 199.
- 3) " ZS. f. Elektrochem. 31 (1925) 521.
- 4) " ZS. f. phys. Chem. 116 (1925) 391.
- 5) Bonhoeffer und S. Loeb, там же 119 (1926) 474.
- 6) Cario und J. Frank, ZS. f. Phys. 11 (1922) 161.

- 7) Copaux, Perepot et Hocart, Bull. de la Soc. chim. de France, (4) 37 (1915) 141.
- 8) Dickinson, Proc. of the Nat. Acad. of Sciences (USA) 10. (1924) 409.
- 9) I. Langmuir, Phys. Rev. 34 (1912) 401.
- 10) " Transact. of the Electrochem. Soc. 20 (1911) 225.
- 11) " там же 29 (1916) 294.
- 12) " там же 29 (1916) 261.
- 13) " Journ. of the Amer. Chem. Soc. 34 (1912) 860.
- 14) " там же, 34 (1913) 1310.
- 15) " там же, 38 (1916) 227.
- 16) " Gen. Electr. Rev. 16 (1913) 962.
- 17) " там же, 25 (1922) 445.
- 18) " там же, 29 (1926) 153.
- 19) " and Mackay, Journ. of the Amer. Chem. Soc. 36 (1914) 1708.
- 20) " там же, 37 (1915) 417.
- 21) " там же, 38 (1916) 1145.
- 22) " and Weinmann, Gen. Electr. Rev. 29 (1926) 159.
- 23) A. L. Marshall, Journ. of Phys. Chem. 29 (1925) 842.
- 24) " там же, 30 (1926) 34.
- 25) " там же, 30 (1926) 1634.
- 26) E. Meyer, ZS. f. Phys. 37 (1926) 639.
- 27) A. C. G. Mitchel, Proc. of the Nat. Acad. of Sciences (USA) 11 (1925) 458.
- 28) Mohler, Phys. Rev. 29 (1927) 419.
- 29) Phipps and Taylor, там же, 29 (1927) 309.
- 30) H. Senftleben, ZS. f. Phys., 32 (1925) 922.
- 31) " там же, 33 (1925) 871.
- 32) H. S. Taylor, Journ. of the Amer. Chem. Soc. 48 (1926) 2840.
- 33) " and Marshall, Transact. of the Faraday Soc. 1925, Oxford-Band d. Zeitschr. f. phys. Chem. 120 (1926).
- 34) " Journ. of Phys. Chem. 29 (1925) 1140.
- 35) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 42 (1921) 729.
- 36) " там же, (6) 44 (1922) 528.
- 37) " Proc. of the Roy. Soc. of Amsterdam, 97 (1921) 455.
- 38) " там же, 102 (1923) 1.
- 39) Wrede, ZS. f. Phys. 41 (1927) 569.