

## ПАРА- И ОРТОВОДОРОД

Л. Фаркаш, Кембридж \*

## Содержание

## I. Введение.

II. Теория пара- и ортосостояния  $H_2$  и ее следствия.

1. Квантовомеханическое объяснение пара- и ортосостояния. 2. Термодинамические следствия распада термов.

III. Экспериментальные сведения о свойствах пара- и ортоводорода: 1. Получение чистого параводорода. 2. Измерение концентрации в смеси  $pH_2 - oH_2$ . 3. Удельная теплоемкость. 4. Теплоты перехода. 5. Энтропия, свободная энергия, химическая постоянная и давление пара. 6. Оптические свойства. 7. Магнитные свойства  $pH_2$  и  $oH_2$ . 8. Химические свойства, газкинетические величины.

IV. Взаимный переход  $pH_2$  и  $oH_2$ . 1. Гомогенный переход: а) Излучение. б) Термический переход. с) Превращения с помощью парамагнитных тел. д) Превращение жидкого и твердого водорода. 2. Гетерогенный катализ перехода. а) Низкотемпературный механизм. б) Высокотемпературный механизм.

V. Применения. 1. Измерение концентрации Н-атомов. 2. Обмен энергии на пограничной поверхности металл —  $H_2$ . 3. Определение коэффициентов самодиффузии  $H_2$ .

## Литература

## I. ВВЕДЕНИЕ

Открытие пара- и ортоводорода явилось одним из лучших экспериментальных подтверждений выводов квантовой механики, которая заранее предсказала существование этих двух родов водорода. Дальнейшие исследования их свойств указали на целый ряд возможностей применения и на важные для физической химии результаты. Историческое развитие, приведшее к открытию обоих водородов, было вкратце следующим.

Уже давно было известно (Мекке<sup>56, 57</sup>) чередование интенсивностей или выпадение линий в полосатых спектрах — молекул с одинаковыми ядрами. Гейзенбергом<sup>46, 47</sup>, а позднее Гундом<sup>50</sup> оно было приведено в связь со специфическими квантовомеханическими условиями симметрии, которые, в применении к случаю  $H_2$ , приводят к выводу, что его молекулярные состояния должны быть разделены на два вида, практически не комбинирующие друг с другом. Этим обстоятельством могут быть объяснены свойства спектров. Важное следствие этого распада термов было обнаружено Деннисоном, который указал, что при низ-

\* *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.*, 12, 163, 1933. Перевод М. Гогоберидзе.

ких температурах водород во многих отношениях подобен смеси газов, не находящихся друг с другом в состоянии теплового равновесия. Это предположение позволило ему объяснить открытый еще в 1912 г. Эйкеном<sup>18</sup> особый ход кривой ротационной теплоемкости  $H_2$  при низких температурах. Таким образом можно было ожидать, что в результате самопроизвольного установления равновесия при низких температурах будет происходить изменение определенных тепловых свойств  $H_2$  со временем. Бонгефферу и Гартеку<sup>3, 4, 5, 6, 7</sup> принадлежит заслуга обнаружения возможности катализировать переход к равновесию, а также разработки простого и чувствительного метода для обнаружения обоих родов водорода. Этим они не только дали первое подтверждение теории Денисона, но и смогли обнаружить целый ряд характерных различий обеих модификаций. Уже после Бонгеффера и Гартека, Джиок и Джонстон<sup>37</sup> произвели „опыты перехода“ (Umwandlungsversuche), при которых они наблюдали изменение во времени давления пара в тройной точке, однако вследствие малости наблюдаемого эффекта они не могли сделать никакого точного вывода о существовании модификаций и только измерения Бонгеффера и Гартека подтвердили реальность их наблюдений. Почти одновременно с их измерениями Эйкен и Гиллер<sup>19, 20</sup> обнаружили существование двух модификаций  $H_2$  путем измерения удельных теплоемкостей водорода при низких температурах.

В основе большинства дальнейших экспериментальных исследований пара- и ортоводорода лежала экспериментальная методика Бонгеффера и Гартека. В нашем последующем изложении мы не будем руководствоваться исторической последовательностью работ и будем обращать внимание только на логическую связь.

## II. ТЕОРИЯ ПАРА- И ОРТОСОСТОЯНИЯ $H_2$ И ЕЕ СЛЕДСТВИЯ

### 1. Квантовомеханическое объяснение пара- и ортосостояния

Пара- ( $pH_2$ ) и орто- ( $oH_2$ ) водородом мы будем называть два различных рода обычных водородных молекул, отличающихся друг от друга ориентировкой ядерных магнитов и их ротационными квантовыми числами. У  $pH_2$  в нормальном состоянии ядерные магниты антипараллельны ( $\uparrow\downarrow$ ) и молекула при этом может иметь только четные ротационные квантовые числа. У  $oH_2$  ядерные магниты параллельны ( $\uparrow\uparrow$ ) и ротационные квантовые числа могут принимать только нечетные значения. В то время как несимметрически построенная молекула, например  $HCl$ , свободно может из состояния вращения с четным квантовым числом перейти к вращению с нечетным, у молекулы, построенной из одинаковых ядер, как  $H_2$ , подобный переход спонтанно не происходит. Таким образом различие между  $pH_2$  и  $oH_2$  в обыкновенном водороде не сводится только к обозначению определенной внутренней структуры, но в результате

запрета перехода  $p \leftrightarrow o$  указывает на существование двух, во многих отношениях отличных и могущих разделяться, газов. Взаимная связь между ориентировкой ядерных спинов и ротационными квантовыми числами, а также и запрещение перехода  $p \leftrightarrow o$  вытекают из квантовой механики и будут разобраны в дальнейшем.

Энергетические состояния атомарной системы могут быть определены с помощью уравнения Шредингера, которое для внутренних степеней свободы молекулы  $H_2$  может быть записано так (электроны и ядра при этом рассматриваются как точечные заряды, т. е. без учета спина):

$$\left\{ \frac{1}{m} (\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{1}{M} \Delta_{1, II} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_n - V) \right\} \Psi_n = 0. \quad (1)$$

Потенциальная энергия при этом выражается так:

$$V = \frac{e^2}{r_{I, II}} + \frac{e^2}{r_{1,2}} - \frac{e^2}{r_{I,1}} - \frac{e^2}{r_{I,2}} - \frac{e^2}{r_{II,1}} - \frac{e^2}{r_{II,2}}.$$

Где 1 и 2 обозначают координаты электрона и I и II — ядра.

Для основного состояния молекулы  $H_2$ , а также и для всех  $\Sigma$ -состояний решение вышеприведенного уравнения может быть приближенно записано в виде:

$$\Psi_{nj} = \chi_n(1, 2, I, II) P_j(\vartheta, \varphi). \quad (2)$$

Здесь  $\chi$  обозначает функцию, которая не изменяется для всех ротационных состояний, принадлежащих к одному и тому же электронно-колебательному состоянию ( $n$ ) и зависящую только от конфигурации молекул (от взаимных расстояний ядер и электронов).  $\chi$  не зависит также и от положения молекулы в пространстве в то время как  $P_j(\vartheta, \varphi)$  зависит только от направления линии, соединяющей ядра:  $\vartheta$  и  $\varphi$  полюсное расстояние и азимут линии, соединяющей ядра в неподвижной в пространстве системе координат.

Для  $P_j(\vartheta, \varphi)$  на основании вышеприведенного уравнения Шредингера можно написать уравнение:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial P_j}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 P_j}{\partial \varphi^2} + \frac{4\pi^2 E_j}{h^2} - R^2 M P_j = 0, \quad (3)$$

где  $MR^2 = 2J$  — момент инерции молекулы  $H_2^*$ . Решения этого уравнения имеют вид:

$$P_j = P_{jm}(\cos \vartheta) e^{\pm im\varphi} \quad (m \leq j), \quad (4)$$

\* Введенное здесь  $R$  есть среднее расстояние ядер  $r_{I, II}$  для рассматриваемого электронно-колебательного состояния. Для основного герма у водорода момент инерции по исследованиям Такео Гори<sup>49</sup> над полосатыми спектрами в низшем колебательном состоянии ( $1/2$ -квантовом) равен  $J = 4,66 \cdot 10^{-41} \text{ г см}^2$ .

а собственные значения

$$E_j = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2J}. \quad (5)$$

Собственное значение  $E_j$  представляет собою энергию ротационного состояния с квантовым числом  $j$  и с моментом вращения

$$\frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}.$$

Функции  $P_{jm}(\cos \vartheta)$  являются сферическими поверхностными функциями\*, и мы видим, что так как  $E_j$  не зависит от  $m$ , то каждому собственному значению  $E_j$  соответствует  $2j+1$  собственных функций:

$$P_{j0}, P_{j1}e^{+i\varphi}, P_{j1}e^{-i\varphi}, P_{j2}e^{+2i\varphi} \dots P_{jj}e^{+ji\varphi}, P_{jj}e^{-ji\varphi}.$$

Это  $2j+1$  — кратное вырождение собственных значений  $E_j$  — означает, что их статистический вес

$$g_j = 2j+1.$$

В старой квантовой теории вместо  $2j+1$  независимых собственных функций мы имели  $2j+1$  целочисленных пространственных квантований момента вращения  $\frac{h}{2\pi}j$  в магнитном поле ( $m$  поэтому называют также магнитным квантовым числом).

До сих пор мы рассматривали ядра без учета магнитного ядерного момента. Взаимная связь между ротационным квантовым числом и направлением ядерного спина вытекает из основного положения, открытого Гейзенбергом<sup>46, 47</sup>.

Различимость электронов и ядер учитывается собственными функциями уравнения Шредингера (без учета электронных и ядерных спинов) тем, что эти функции при перестановке декартовых координат частиц меняют только свой знак. Таким образом существуют типы волновых функций (один со знаком  $+$ , а другой со зна-

\* Функции  $P_{jm}(x)$  определяются уравнением

$$P_{jm}(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_j(x)}{dx^m} \quad m \leq j,$$

и

$$P_j = \frac{1}{2^j j!} \frac{d^j (x^2-1)^j}{dx^j}.$$

Первые сферические поверхностные функции имеют вид:

$$P_{00} = 1, P_{10} = \cos \vartheta, P_{11} = \sin \vartheta,$$

$$P_{20} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1), P_{21} = 3 \sin \vartheta \cos \vartheta, P_{22} = 3 \sin^2 \vartheta,$$

$$P_{30} = \frac{1}{2} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta), P_{31} = \frac{3}{2} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1),$$

$$P_{32} = 15 \sin^2 \vartheta \cos \vartheta, P_{33} = 15 \sin^2 \vartheta.$$

ком —), из которых в природе для атомных спектров осуществлены только те, которые при учете электронного спина при перестановке какой-либо пары электронов меняют свой знак. Так например должно быть

$$\Psi(1 \dots k \ l \dots n \ s_1 \dots s_k \ s_l \dots s_n) = -\Psi(1 \dots l \ k \dots n \ s_1 \dots s_l \ s_k \dots s_n), \quad (6)$$

где  $k$  и  $l$  — декартовы координаты, а  $s_k$  и  $s_l$  — два значения спинных координат  $k$ -го и  $l$ -го электронов.

Эта „антисимметрия“ волновых функций относительно всех электронов является следствием запрета Паули; на этом основании волновые функции, имеющие электронные пары, совпадающие во всех координатах, должны быть равны нулю.

Так как в случае молекулы  $H_2$  собственная функция ротационных состояний в основном состоянии известна, то можно определить, в каком состоянии замена декартовых координат ядер вызовет изменение знака функции, а в каком состоянии не вызовет.

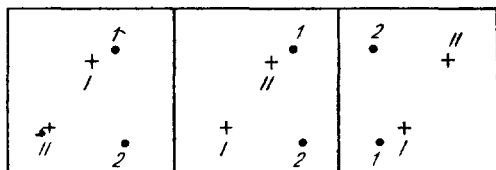


Рис. 1 а — схема обмена ядер в  $H_2$ -молекуле.

На рис. 1а и 1б схематически изображены положения электронов и ядер до и после перестановки. Для того чтобы удобнее было сравнивать волновые функции, относящиеся к этим двум конфигурациям, введем еще промежуточную конфигурацию 1с, отличающуюся от 1а противоположным направлением линии, соединяющей ядра; иначе говоря, внутреннее строение 1а и 1с тождественно и только  $\vartheta$  заменено через  $\pi - \vartheta$  и  $\varphi$  через  $\varphi + \pi$ . Если ввести эту подстановку в  $P_{jm}$ , то оно умножится на  $(-1)^j$ . Теперь, для того чтобы от 1с перейти к 1б, нужно зеркально отобразить оба электрона относительно линии, соединяющей ядра, и относительно перпендикуляра, восстановленного к ее середине. В основном состоянии при этом преобразовании  $\chi_0$  не изменяется\*, так что собственная функция  $\chi_0 P_{jm}$  при четных ротационных термах симметрична  $\{(-1)^{2j} = +1\}$ , а при нечетных ротационных термах — антисимметрична  $\{(-1)^{2j+1} = -1\}$ , относительно декартовых координат ядер\*\*.

\* Подобные электронные термы мы будем в дальнейшем называть четными и обозначать индексом  $g$ .

\*\* В первом возбужденном состоянии  $\chi_1$  все же меняет свой знак (обозначая нечетный терм через  $u$ ), так что в этом состоянии четные ротационные термы антисимметричны относительно декартовых координат ядра, а нечетные ротационные термы — симметричны (см. Вигнер и Витмер<sup>74</sup>, где свойства симметрии  $g$  и  $u$  обозначены через  $+$  и  $-$ ).

Если принять во внимание еще и ядерные спины протонов и считать их равными  $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ , то они, подобно двум электронам в атоме гелия, могут быть параллельны или антипараллельны. Антипараллельная ориентировка ядерных спинов соответствует синглетному ядерному состоянию со статистическим весом 1, параллельная же ориентировка спинов соответствует триплетному ядерному состоянию со статистическим весом 3. Нельзя заранее сказать, какая из двух возможных ориентировок ядерных спинов будет иметь место в действительности, например, в четных ротационных состояниях. Анализ спектров  $H_2$ -молекул показывает, что в нижнем электронном состоянии молекулы каждое ротационное состояние возможно только с одной из двух ориентировок ядерных спинов. Если это четные ротационные термы, связанные с антипараллельной ориентировкой ядерных спинов, то ряд статистических весов  $g_j$  имеет вид:

$$1, 3 \cdot 3, 5, 3 \cdot 7, 9, 3 \cdot 11, \quad (7)$$

в обратном случае получаем

$$3 \cdot 1, 3, 3 \cdot 5, 7, 3 \cdot 9, 11. \quad (7a)$$

Возможность выбора между этими двумя случаями была дана Денисоном<sup>16</sup>, который смог установить температурную зависимость ротационных теплот  $H_2$  только от статистического веса согласно (7)\*. В отношении свойств симметрии волновых функций это означает, что при обмене ядер и их спинов знак функции должен изменяться, что в этом случае запрет Паули имеет силу и для протонов\*\*. Состояния антисимметричные в декартовых координатах ядра мы будем обозначать как орто-(o)-состояния, а со-

\* Подробнее смотри главу II, 2 и главу III, 3.

\*\* Хотя у  $H_2$  собственные функции относительно всех частиц при учете их спинов антисимметричны, это никоим образом неприменимо вообще к собственным функциям молекулы, составленной из одинаковых ядер. Правила, установленные Гейтлером и Герцбергом<sup>48</sup>, а также Вигнером<sup>46</sup> для свойств симметрии волновых функций двухатомных молекул, составленных из одинаковых ядер, гласят, что ядра с нечетным атомным весом подчиняются статистике Ферми (волновая функция антисимметрична), а ядра с четным атомным весом — статистике Бозе (волновая функция симметрична). Протоны представляют собой пример первого, а ядра азота — пример второго. (Дейтрон  $H^2$  подчиняется также статистике Бозе, см. Льюис и Эшлей, Phys. Rev.<sup>49</sup> 43, 837, 1933). Связь между ротационными квантовыми числами и ориентировкой ядерных спинов устанавливается для двухатомных молекул точно так же, как и для  $H_2$ ; в случае  $\Sigma g$ -термов и статистики Ферми необходимо статистические веса четных ротационных термов умножить на  $i(2i+1)$ , нечетных ротационных термов на  $(i+1)(2i+1)$ , (где  $i$  — ядерный спин). В случае  $\Sigma u$ -термов или статистики Бозе для ядер необходимо поступить наоборот. Молекулы, ядра которых не имеют ядерного спина ( $i=1$ ), образуют особый случай, при котором половина ротационных термов [и именно те, статистический вес которых следовало бы умножить на  $i(2i+1)$ ] полностью выпадает.

стояния симметричные — как пара- ( $p$ )-состояния\*

Между  $p$ -и  $o$ -состояниями существует очень строгий запрет переходов. Если бы ядра не имели магнитного момента, то вероятность перехода благодаря спонтанному излучению была бы в точности равна нулю, так как интеграл, определяющий вероятность перехода ( $x$ -компонента), в этом случае исчезает\*\*:

$$\int (x_1 + x_2 - X_I - X_{II}) \Psi_{0j} \Psi_{0j+1} d\tau = 0. \quad (8)$$

В результате взаимодействия ядерных магнитов к собственным функциям  $\Psi_{0j}$  и  $\Psi_{0j+1}$ , согласно Вигнеру<sup>75</sup>, добавляются еще малые члены, нарушающие их взаимную симметрию или антисимметрию в декартовых координатах ядер. Вместо  $\Psi_{0j}$  можно положить

$$\Psi_{0j}' = \Psi_{0j} + \sum_{j'} a_{j'} \Psi_{0j'} + \sum_{nj'} b_{nj'} \Psi_{nj'},$$

где  $j$  обозначает суммирование по ротационным, а  $n$  — по электронным состояниям. Если вместо  $\Psi_{0j+1}$  в интеграл (8) подставить соответственное выражение, то мы получим члены различного рода: во-первых, сам интеграл (8), он, однако, равен нулю; во-вторых, члены  $a_{j'} \int \Psi_{0j'} (x_1 + x_2 - X_I - X_{II}) \Psi_{0j+1} d\tau$ , но они также уничтожаются даже тогда, когда  $j'$  и  $j+1$  обозначают два  $p$ - или два  $o$ -состояния (выпадение термов ротационных спектров). Порядком величины остающихся членов

$$b_{nj'} \int \Psi_{nj'} (x_1 + x_2 - X_I - X_{II}) \Psi_{nj'+1} d\tau$$

можно пренебречь; в силу большой величины расстояния от основного состояния  $H_2$  до следующего электронного состояния ( $E \sim 10$  V) и малости энергии взаимодействия ядер ( $\sim 3,10^{-4}$  V) эти члены настолько малы, что приводят к величине вероятности перехода, равного  $10^{-10}$  сек.

Кроме этих необычайно медленно протекающих молекулярных переходов, существуют также и бимолекулярные переходы между  $p$ -и  $o$ -состояниями. Например, следует рассмотреть немеханический обмен престонов при столкновении двух  $H_2$ -молекул, при котором может произойти дезориентировка ядерных спинов. Скорость этой реакции была вычислена Галлем и Оппенгеймером<sup>43</sup>, нашедшими, что ее полупериод равен (при атмосферном давлении) прибли-

\* В первом возбужденном электронном состоянии  $^1\Sigma$  у молекулы  $H_2$  согласно примечания предыдущей страницы, четные ротационные термы образуют  $o$ -состояния, а нечетные —  $p$ -состояния. Вообще состояния с большим статистическим весом мы будем обозначать как ортосостояния.

\*\* В этом легко убедиться, если вспомнить, что электрический момент при перестановке ядер не может измениться, в то время как знак (8) должен измениться, что возможно только тогда, когда (8) тождественно равно нулю.

зительно трем годам\*. При столкновении  $p\text{H}_2$ - или  $o\text{H}_2$ -молекулы с какой-либо посторонней молекулой также возможен переход обоих видов водорода друг в друга. Переход  $p \leftrightarrow o$  при столкновении с какой-либо посторонней парамагнитной молекулой будет разобран в главе IV, 10. Что же касается перехода при столкновении с диамагнитной молекулой — он еще недостаточно исследован. Однако грубая оценка показывает, что такой переход  $p\text{H}_2$  в  $o\text{H}_2$  (или обратно) при комнатной температуре происходит в среднем 1 раз на  $10^{18}$  столкновений.

## 2. Термодинамические следствия распада термов

Распад водородных термов на две между собой не комбинирующие или очень слабо комбинирующие системы позволил вывести ряд следствий, особенно в отношении тепловых свойств  $\text{H}_2$ . Исходя из разностей энергий ротационных термов и из их статистических весов, можно рассчитать термические свойства обоих родов  $\text{H}_2$ .

Отношение  $\beta = \frac{p\text{H}_2}{o\text{H}_2}$ , соответствующее термодинамическому равновесию, определяется законом Больцманна:

$$\beta(T) = \frac{Z_{p\text{H}_2}}{Z_{o\text{H}_2}}, \quad (9)$$

где

$$Z_{p\text{H}_2} = \sum_{j \text{ (четн.)}} (2j+1) e^{-\frac{E_j}{kT}} = 1 + 5e^{-6\sigma} + 9e^{-20\sigma} + 13e^{-42\sigma} + \dots \quad (10)$$

и

$$Z_{o\text{H}_2} = 3 \sum_{j \text{ (нечетн.)}} (2j+1) e^{-\frac{E_j}{kT}} = 3(3e^{-2\sigma} + 7e^{-12\sigma} + 11e^{-30\sigma} + \dots) \quad (11)$$

обозначают суммы по состояниям. При этом

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T} = \frac{84,997}{T} \quad (12)$$

Выражение (9) дает для высоких температур ( $kT > \frac{h^2}{4\pi^2 J}$ ) асимпто-

\* Выход реакции (удара) приблизительно равен  $e^{-\left(\frac{M}{m}\right)^2}$

тическое значение  $\frac{1}{3}$ , а для низких температур ( $kT \ll \frac{h^2}{4\pi^2 J}$ )\* оно становится бесконечным. Граничное значение  $\beta = \frac{1}{3}$  зависит от соотношения ядерных мультиплетностей; практически оно устанавливается уже при комнатной температуре, и дальнейшее повышение температуры уже не изменит более концентрации смеси. Таким образом обычный водород состоит из  $\frac{1}{4} p\text{H}_2$  и  $\frac{3}{4} o\text{H}_2$ \*\*.

В табл. 1 по Гаркнесу и Демингу<sup>44</sup> даны  $\beta$  и  $\% p\text{H}_2 = \frac{100\beta}{1+\beta}$  для различных температур (см. также рис. 2).

ТАБЛИЦА 1

Термическое соотношение равновесия и процентное содержание  $p\text{H}_2$  в зависимости от температуры

| $T$ | $\beta$ | $\% p\text{H}_2$ | $T$ | $\beta$ | $\% p\text{H}_2$ | $T$ | $\beta$ | $\% p\text{H}_2$ |
|-----|---------|------------------|-----|---------|------------------|-----|---------|------------------|
| 20  | 544,8   | 99,82            | 76  | 1,046   | 51,13            | 95  | 0,8701  | 40,48            |
| 21  | 363,5   | 99,73            | 77  | 1,017   | 50,41            | 100 | 0,6262  | 38,51            |
| 22  | 251,6   | 99,60            | 78  | 0,9894  | 49,73            | 105 | 0,5829  | 36,82            |
| 23  | 179,8   | 99,45            | 79  | 0,9626  | 49,05            | 110 | 0,5456  | 35,30            |
| 24  | 132,2   | 99,25            | 80  | 0,9377  | 48,39            | 115 | 0,5152  | 34,00            |
| 25  | 99,57   | 99,01            | 81  | 0,9140  | 47,75            | 120 | 0,4897  | 32,87            |
| 30  | 32,07   | 96,98            | 82  | 0,8916  | 47,13            | 130 | 0,4498  | 31,03            |
| 35  | 14,28   | 93,45            | 83  | 0,8702  | 46,53            | 140 | 0,4208  | 29,62            |
| 40  | 7,780   | 88,61            | 84  | 0,8500  | 45,95            | 150 | 0,3994  | 28,54            |
| 45  | 4,853   | 82,91            | 85  | 0,8307  | 45,37            | 160 | 0,3835  | 27,72            |
| 50  | 3,327   | 76,89            | 86  | 0,8123  | 44,82            | 170 | 0,3715  | 27,09            |
| 55  | 2,443   | 70,96            | 87  | 0,7981  | 44,39            | 180 | 0,3555  | 26,23            |
| 60  | 1,890   | 65,39            | 88  | 0,7781  | 43,76            | 210 | 0,3463  | 25,72            |
| 65  | 1,521   | 60,33            | 89  | 0,7621  | 43,25            | 230 | 0,3409  | 25,42            |
| 70  | 1,264   | 55,83            | 90  | 0,7469  | 42,75            | 250 | 0,3277  | 25,34            |
| 75  | 1,077   | 51,86            | 91  | 0,7323  | 42,27            | 270 | 0,3357  | 25,13            |

\* При температуре  $T = \frac{h^2}{4\pi^2 kJ} = 105^\circ\text{K}$  отношение  $\frac{p\text{H}_2}{o\text{H}_2}$  уже возрастает вдвое по сравнению с предельной величиной  $\frac{1}{3}$ . Мы видим, что эта „характеристическая“ температура лежит в случае водорода так высоко потому, что первый ротационный квант  $\frac{h^2}{4\pi^2 J}$  здесь особенно велик. Для других молекул эта температура меньше в отношении  $\frac{M}{M_{\text{H}_2}}$ , так что в случае наличия  $p$ - и  $o$ -состояний отклонения от нормального отношения  $\frac{p}{o}$  следует ожидать только при очень низких температурах.

\*\* В дальнейшем эта смесь будет обозначаться как нормальный  $\text{H}_2$  ( $n\text{H}_2$ ), независимо от температуры, при которой ее рассматривают. Напротив, равновесным водородом ( $g\text{H}_2$ ) мы будем называть водород, находящийся при данной температуре в термодинамическом равновесии относительно  $p\text{H}_2$  и  $o\text{H}_2$ . При высоких температурах  $g\text{H}_2 = n\text{H}_2$ .

При понижении температуры, благодаря уже упоминавшемуся запрету перехода  $p \leftrightarrow o$ , не устанавливается равновесие, соответствующее формуле (9), но, как это впервые указал Деннисон<sup>16</sup>, сохраняется соотношение  $\frac{1}{4} p_{H_2} + \frac{3}{4} o_{H_2}$ , так что обычный водород, охлажденный до низких температур, не находится в состоянии термодинамического равновесия. Молекулы  $p_{H_2}$  собираются в нулевом, а молекулы  $o_{H_2}$  в первом ротационном квантовом состоянии. Предполагая, что концентрация смеси ( $\beta = \frac{1}{3}$ ) не изменяется при изменении температуры,

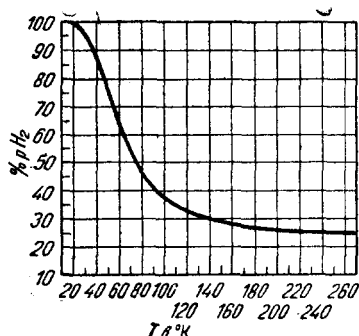


Рис. 2. Зависимость концентрации  $p_{H_2}$  от температуры.

Деннисон<sup>16</sup> вычислил кривые ротационных теплот и обнаружил, что они количественно совпадают с экспериментальными данными Эйкена<sup>18</sup>. В главе III, 3, приведены экспериментальные данные.

Теплоемкости могут быть вычислены на основании общей формулы

$$C = \frac{dE}{dT}, \quad (13)$$

причем

$$E = \frac{3}{2} RT + RT \frac{d \ln Z}{dT} \quad (14)$$

ТАБЛИЦА 2

Ротационная энергия водорода в калориях на моль

| $T$   | $E_{p_{H_2}}^{\text{рот}}$ | $E_{o_{H_2}}^{\text{рот}}$ | $E_{g_{H_2}}^{\text{рот}}$ | $E_{n_{H_2}}^{\text{рот}}$ |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0     | 0,00                       | 337,17                     | 0,00                       | 252,88                     |
| 15    | 0,00                       | 337,17                     | 0,04                       | 252,88                     |
| 20    | 0,00                       | 337,17                     | 0,63                       | 252,88                     |
| 25    | 0,00                       | 337,17                     | 3,39                       | 252,88                     |
| 30    | 0,00                       | 337,17                     | 10,28                      | 252,88                     |
| 40    | 0,05                       | 337,17                     | 38,63                      | 252,89                     |
| 50    | 0,20                       | 337,18                     | 78,38                      | 252,94                     |
| 75    | 5,77                       | 337,22                     | 165,61                     | 254,36                     |
| 100   | 30,56                      | 338,59                     | 219,78                     | 262,17                     |
| 125   | 80,09                      | 341,83                     | 258,41                     | 276,39                     |
| 150   | 146,61                     | 351,40                     | 292,94                     | 300,20                     |
| 175   | 219,06                     | 368,54                     | 328,44                     | 331,17                     |
| 200   | 290,22                     | 393,59                     | 366,76                     | 367,75                     |
| 225   | 357,04                     | 425,69                     | 408,19                     | 408,53                     |
| 250   | 419,27                     | 463,46                     | 452,30                     | 452,41                     |
| 275,1 | 473,34                     | 532,16                     | 494,84                     | 494,91                     |
| 298,1 | 529,12                     | 546,92                     | 542,46                     | 542,47                     |

и после преобразования для чисто ротационной теплоты получаем:

$$C^{\text{рот}} = -R \frac{d}{dT} \frac{d \ln Z}{d \frac{1}{T}} = R g^2 \frac{d^2 \ln Z}{d \frac{1}{T^2}}. \quad (15)$$

В табл. 2 (Джиок<sup>40</sup>) приведены чисто ротационные энергии

$$E^{\text{рот}} = E - \frac{3}{2} RT$$

согласно формулам

$$E_{pH_2}^{\text{рот}} = N \frac{\sum' (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{pH_2}}, \quad (j - \text{четное}) \quad (16a)$$

$$E_{oH_2}^{\text{рот}} = N \frac{3 \sum' (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{oH_2}}, \quad (j - \text{нечетное}) \quad (16b)$$

$$E_{gH_2}^{\text{рот}} = N \frac{\sum (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}} + 3 \sum' (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{oH_2} + Z_{pH_2}}, \quad (16c)$$

$$E_{nH_2}^{\text{рот}} = \frac{1}{4} E_{pH_2}^{\text{рот}} + \frac{3}{4} E_{oH_2}^{\text{рот}}. \quad (16d)$$

Для ротационных теплоемкостей пользуются следующими выражениями:

$$C_{pH_2}^{\text{рот}} = \frac{N}{kT^2} \cdot \left[ \frac{\sum (2j+1) E_j^2 e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{pH_2}} - \left( \frac{\sum (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{pH_2}} \right)^2 \right], \quad (17a)$$

$$C_{oH_2}^{\text{рот}} = \frac{N}{kT^2} \left[ \frac{3 \sum (2j+1) E_j^2 e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{oH_2}} - \left( \frac{3 \sum' (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z_{oH_2}} \right)^2 \right]; \quad (17b)$$

$$C_{gH_2}^{\text{рот}} = \frac{N}{kT^2} \left[ \frac{\sum (2j+1) E_j^2 e^{-\frac{E_j}{kT}} + 3 \sum' \dots}{Z_{pH_2} + Z_{oH_2}} - \left( \frac{\sum (2j+1) E_j e^{-\frac{E_j}{kT}} + 3 \sum' \dots}{Z_{pH_2} + Z_{oH_2}} \right)^2 \right], \quad (17c)$$

$$C_{nH_2}^{\text{рот}} = \frac{1}{4} C_{pH_2}^{\text{рот}} + \frac{3}{4} C_{oH_2}^{\text{рот}}. \quad (17d)$$

ТАБЛИЦА 3\*

Ротационная теплота водорода в калориях на градус на моль

| $T$   | $C_{pH_2}^{\text{рот}}$ | $C_{oH_2}^{\text{рот}}$ | $C_{gH_2}^{\text{рот}}$ | $C_{nH_2}^{\text{рот}}$ |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0     | 0,0000                  | 0,0000                  | 0,0000                  | 0,0000                  |
| 15    | 0,0000                  | 0,0000                  | 0,0000                  | 0,0000                  |
| 20    | 0,0000                  | 0,0000                  | 0,0000                  | 0,0000                  |
| 25    | 0,0000                  | 0,0000                  | 0,9196                  | 0,0000                  |
| 30    | 0,0001                  | 0,0000                  | 1,8795                  | 0,0000                  |
| 40    | 0,0049                  | 0,0000                  | 3,4465                  | 0,0012                  |
| 50    | 0,0399                  | 0,0000                  | 4,1042                  | 0,0100                  |
| 75    | 0,5177                  | 0,0079                  | 2,7263                  | 0,1353                  |
| 100   | 1,5041                  | 0,0731                  | 1,7498                  | 0,4309                  |
| 125   | 2,3981                  | 0,3131                  | 1,4138                  | 0,8343                  |
| 150   | 2,8451                  | 0,5271                  | 1,3801                  | 1,1066                  |
| 175   | 2,9046                  | 0,8464                  | 1,4708                  | 1,3610                  |
| 200   | 2,7674                  | 1,1512                  | 1,5965                  | 1,5553                  |
| 225   | 2,5777                  | 1,3023                  | 1,7148                  | 1,6211                  |
| 250   | 2,4056                  | 1,6049                  | 1,8101                  | 1,8051                  |
| 273,1 | 2,2819                  | 1,7378                  | 1,8756                  | 1,8738                  |
| 298,1 | 2,1862                  | 1,8377                  | 1,9254                  | 1,9248                  |

Табл. 3 содержит ротационные теплоты вплоть до комнатных температур (см. также рис. 3). Во всех четырех случаях асимптотическим значением является  $k$ , причем для  $gH_2$  и  $lH_2$  это значение при комнатной температуре уже почти достигнуто. Приведенные в табл. 3 значения  $C_{nH_2}^{\text{рот}}$ , как мы это увидим в главе III, 3, находятся в полном согласии с экспериментально определенными ротационными теплотами для различных родов водорода. Отсюда вытекают два очень важных следствия: во-первых, что принятие ряда (7) для статистических весов ротационных состояний  $H_2$  правильно, т. е. что запрет Паули пригоден для протонов, а во-вторых, что предсказанный квантовой механикой распад термов и запрет переходов у  $H_2$  действительно существует.

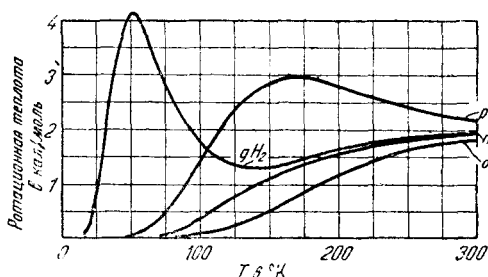
Рис. 3. Ротационная теплота различных родов  $H_2$  при низких температурах.

Рис. 3. Ротационная теплота различных родов  $H_2$  при низких температурах. Отсюда вытекают два очень важных следствия: во-первых, что принятие ряда (7) для статистических весов ротационных состояний  $H_2$  правильно, т. е. что запрет Паули пригоден для протонов, а во-вторых, что предсказанный квантовой механикой распад термов и запрет переходов у  $H_2$  действительно существует.

\* Ротационные теплоты были вычислены Деймихеном<sup>15</sup> и Джиоком<sup>40</sup> и исправлены Деннисоном<sup>16</sup> и Бейтлером<sup>1</sup>.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ ПАРА- И ОРТОВОДОРОДА

#### 1. Получение чистого параводорода

Из табл. 1 мы видим, что при низких температурах равновесие смещается в сторону  $pH_2$ . Установление равновесия, которое в обычных условиях происходит очень медленно, может быть необычайно ускорено с помощью гетерогенных катализаторов, впервые открытых Бонгеффером и Гартеком <sup>4,5</sup>. Одним из подобных катализаторов является, например, активный уголь (глава IV, 2а). Было установлено, что  $H_2$ , адсорбированный на угле, при низких температурах переходит в равновесный водород. Для получения чистого  $pH_2$  или смесей богатых  $pH_2$  пользуются следующим прибором: сосуд из кварца или из иенского стекла, которому целесообразно придать форму, изображенную на рис. 4, наполнив техническим активным углем (см. также главу IV, 2а, где будет рассмотрен вопрос об активности различных сортов угля\*) и при температуре в несколько сот градусов обезгаживают в вакууме в течение приблизительно 1 часа. После охлаждения до низкой температуры насыщают уголь водородом. При этом сосуд, содержащий около  $100\text{ см}^3$  активного угля, при пропускании через него водорода дает в минуту около  $200\text{ см}^3$  газа, обогащенного  $pH_2$  (при атмосферном давлении)\*\*.

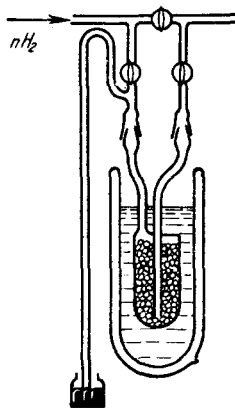


Рис. 4. Прибор для получения  $pH_2$ .

Если активный уголь охлажден до температуры жидкого водорода, то получается практически чистый  $pH_2$ . Иногда в качестве температурной бани пользуются жидким воздухом, жидкими  $O_2$  и  $N_2$ . Предполагая, что установилось полное равновесие, процентное содержание  $pH_2$  можно определить по температуре бани с помощью табл. 1.

В чистых стеклянных сосудах  $pH_2$  при обычной температуре и в отсутствии  $O_2$  является практически устойчивым газом. Он может быть пропускаем через резиновые трубки и смазанные краны и может быть собираем над ртутью (но не над водой, см. главу IV, 1с).

\* Согласно Тейлору и Шерману <sup>72,73</sup>, можно вместо активного угля пользоваться также никелькисельгуровым препаратом, полученным путем восстановления  $NiO + \text{кисельгур}$  в водороде (с содержанием металлического никеля в  $15\%$ ).

\*\* Естественно, что газ, богатый  $pH_2$ , получается также и тогда, когда водород, адсорбированный приблизительно при атмосферном давлении, десорбируется через некоторое время путем присоединения сосуда к эвакуированной колбе.

2. Измерение концентрации в смеси  $pH_2 - oH_2$ 

Определение концентрации параводорода основывается на разнице теплоемкостей обеих модификаций. Однако прямое измерение теплоемкостей чересчур затруднительно и поэтому его заменяют обычно измерениями теплопроводностей, связь которых с теплоемкостями заранее известна. Преимуществом этого метода, впервые примененного Бонгеффером и Гартеком, кроме его необычайной простоты, является также и то обстоятельство, что для концентрационных измерений требуется очень малое количество

газа. Теплопроводность  $\lambda$  обеих модификаций получается из следующего общего уравнения\*:

$$\lambda = \left( \frac{2,25 R}{C_v} + 1 \right) \eta C_v, \quad (18)$$

где  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения, а  $C_v$  теплоемкость. Фактор, стоящий в скобках, учитывает то обстоятельство, что большая часть трансляционной энергии будет переноситься как раз быстрыми частицами, так что они будут играть большую роль в теплопроводности, чем те молекулы, энергия которых находится, главным

образом, в виде ротационной энергии. Так как  $\eta$  одинаково для обеих модификаций  $H_2$  (см. главу III, 8), то мы получаем:

$$\frac{\lambda_{pH_2}}{\lambda_{nH_2}} = \frac{C_{pH_2} + 4,48}{C_{nH_2} + 4,48} = \alpha(T), \quad (19)$$

$$\lambda_{xH_2} = \lambda_{nH_2} \left( \frac{4}{3} (1 - x) + \frac{4x - 1}{3} \alpha \right), \quad (20)$$

где  $x$  обозначает содержание  $pH_2$ . Таким образом в пределах  $80-250^\circ K$  теплопроводности обеих модификаций существенно отличаются друг от друга.

Для измерения теплопроводностей применяется метод Шлейфермахера. Концентрационные измерения модификаций  $H_2$  лучше всего проводить на приборе, изображенном на рис. 5. Сосуд, в котором производится измерение теплопроводности, помещен в ванну с жидким воздухом и непосредственно перед каждым измерением наполняется исследуемым  $H_2$  до давления в  $40-60$  мм. В сосуде по его оси натягивается платиновая проволока толщиной в  $5-10$  м, причем ее длина подбирается таким образом, чтобы полное сопротивление при  $20^\circ C$  было около  $300-400 \Omega$ . После помещения сосуда в жидкий воздух и наполнения исследуемым  $H_2$  проволока

\* См. Герцфельд, Кинетическая теория газов, стр. 92.

ТАБЛИЦА 4

Вычисление концентрации  $pH_2$ . Давление  $H_2$  58 мм

| Сопротивление проволоки | Избыток концентрации $pH_2$ (в процентах) по отношению к исходному водороду |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 121,40                  | 100 ( $pH_2$ )                                                              |
| 122,18                  | 84                                                                          |
| 123,94                  | 69,2                                                                        |
| 126,12                  | 29,8                                                                        |
| 127,40                  | 11,0                                                                        |
| 128,12                  | 0,0 ( $nH_2$ )                                                              |

нагревается пропускаемым током до температуры в  $160^{\circ}\text{C}^*$ . Устанавливаемая при этом величина температуры перегрева при других постоянных условиях тем меньше, чем выше про-

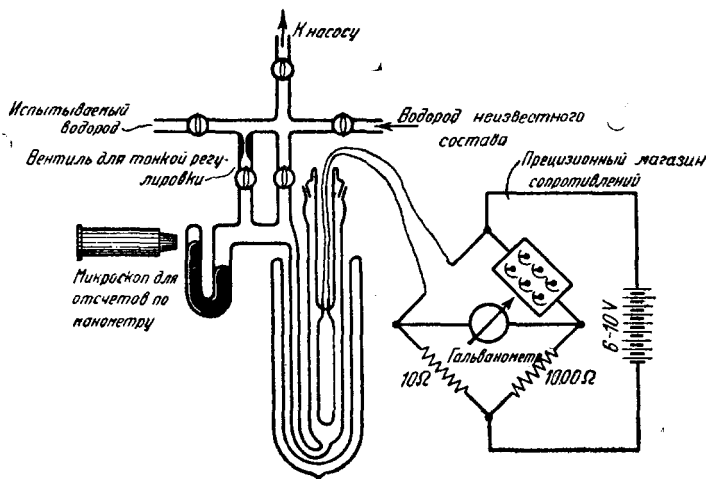


Рис. 5. Аппаратура для измерения концентрации  $p\text{H}_2$ .

центное содержание  $p\text{H}_2$  в изучаемом газе, так как теплопроводность  $p\text{H}_2$  больше, чем у  $o\text{H}_2$ . Температура нагрева проволоки определяется путем измерения ее сопротивления уитстоновским мостиком. Вычисление концентрации из величины сопротивления облегчается тем обстоятельством, что из разницы сопротивления проволоки в  $i\text{H}_2$  и в  $p\text{H}_2$  промежуточные концентрации могут быть вычислены при помощи простой пропорции. Линейность связи между сопротивлением и содержанием  $p\text{H}_2$  была обнаружена экспериментально и оправдывается с точностью до  $1\%$ , хотя разница сопротивлений нити в  $i\text{H}_2$  и в  $p\text{H}_2$  достигает не более  $5\%$  полного сопротивления (см. рис. 6). Теоретически это соотношение не является само собой понятным. Величины сопротивления проволоки получаются из уравнения

$$\frac{i^2 R_{x\text{H}_2}}{i^2 R_{p\text{H}_2}} = \frac{T_{x\text{H}_2}}{T_{p\text{H}_2}} = \frac{\frac{T_{x\text{H}_2}}{T_0} \int_{T_0}^{\lambda_{x\text{H}_2}} dT}{\frac{T_{p\text{H}_2}}{T_0} \int_{T_0}^{\lambda_{p\text{H}_2}} dT}, \quad (21)$$

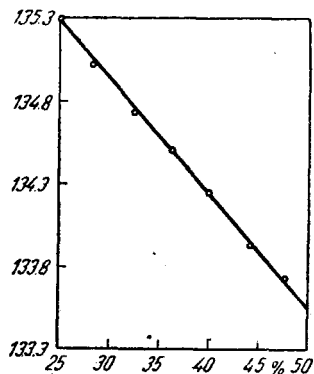


Рис. 6. Экспериментальное доказательство зависимости сопротивления проволоки от концентрации  $p\text{H}_2$ .

\* При этой температуре разница теплопроводностей  $p\text{H}_2$  и  $o\text{H}_2$  достигает наибольшей величины (см. кривые ротационных теплот на рис. 3).

где вместо  $\lambda_{\text{H}_2}$  необходимо подставить теплопроводность по формуле (20). Сопротивление платиновой проволоки  $R$  можно считать пропорциональным абсолютной температуре, причем мы пренебрегаем очень малыми различиями в токах при  $T_{\text{H}_2}$  и  $T_{p\text{H}_2}$ . Табл. 4 дает величины сопротивлений для проволоки длиной в 6,5 см и толщиной в 6  $\mu$  для различных проб  $\text{H}_2$  и вычисленные отсюда концентрации  $p\text{H}_2$ . Давление было 58 мм, а напряжение накала 6 В; величина сопротивления нити соответствует температуре около 180° К.

Для концентрационных измерений при давлении в 0,5 мм Гейб и Гартек<sup>35</sup> изменили вышеописанный метод измерения теплопроводностей таким образом, что, вместо одного из сопротивлений мостика (на рис. 5), вводится второй элемент, температура которого поддерживается равной 0°С и с помощью которого компенсируются малые колебания давления.

Для концентрационных измерений при очень малых давлениях или в случаях, когда в распоряжении имеются очень малые количества газа, Фаркаш<sup>30</sup> разработал еще один метод, также основанный на измерении теплопроводности.

Так как отдача тепла при низких давлениях пропорциональна давлению, то к очень точным и хорошо воспроизводимым величинам давления при отдельных измерениях можно прийти с помощью следующего искусственного приема. Измерительный сосуд, помещенный в жидкий воздух, наполняется водородом до давления 0,05 мм, так что при силе тока  $i_1$  (несколько миллиампер) измерительная проволока будет иметь сопротивление  $R_1$ , соответствующее температуре  $T_1^*$ . Для различных водородных смесей давление  $p$  в сосуде различно, например для  $n\text{H}_2$  и  $p\text{H}_2$  они относятся как площади  $T_{\text{жидк. в. } T_1BA}$  и  $T_{\text{жидк. в. } T_1B'A'}$  на рис. 7, который изображает рассматриваемое соотношение.

$$\frac{p_{p\text{H}_2}}{p_{n\text{H}_2}} = \frac{\int_{T_1}^{T_1'} C_v^{\text{H}_2} dT}{\int_{T_1}^{T_1''} C_v^{\text{H}_2} dT} = \frac{T_{\text{жидк. в. } T_1BA}}{T_{\text{жидк. в. } T_1B'A'}} \quad (22)$$

Если сила тока увеличится до  $i_2$ , то проволока примет температуру  $T_2$ , которая тем выше, чем изучаемый газ богаче  $p\text{H}_2$ . В случаях  $p\text{H}_2$  и  $n\text{H}_2$  приближенно имеем

$$\frac{T_{\text{жидк. в. } T_1BA}}{T_{\text{жидк. в. } T_1B'A'}} = \frac{T_{\text{жидк. в. } T_2''CA}}{T_{\text{жидк. в. } T_2'C'A'}}$$

\* Практически удобнее всего поступать таким образом, что в измерительный сосуд впускают газа несколько больше, чем это необходимо, а затем откачивают его до тех пор, пока проволока не примет желаемой температуры. Сопротивление  $R_1$ , соответствующее температуре  $T_1$ , подбирают предварительно, еще до измерений, и наблюдая прохождение стрелки гальванометра через нулевую точку в момент, когда проволока имеет сопротивление  $R_1$ , можно очень точно установить воспроизводимые давления  $\text{H}_2$ .

Наибольшие различия будут достигнуты тогда, когда  $T_1 \sim 160^\circ\text{C}$  и  $T_2 \sim 0^\circ\text{C}$ . Эмпирически также и в этом случае существует линейная зависимость температуры, устанавливающейся при силе тока  $i_2$ , от концентрации  $p\text{H}_2$ .

Измерительный сосуд, представляющий собой прибор для измерения теплопроводности, изображенный на рис. 8, погружается как можно глубже в жидкий воздух. Измерительной проволокой служит платиновая проволока толщиной 0,01 мм и длиной около 5 см \*. Целесообразно перед собственно концентрационными измерениями при пользовании этим методом сделать предварительные (градуиро-

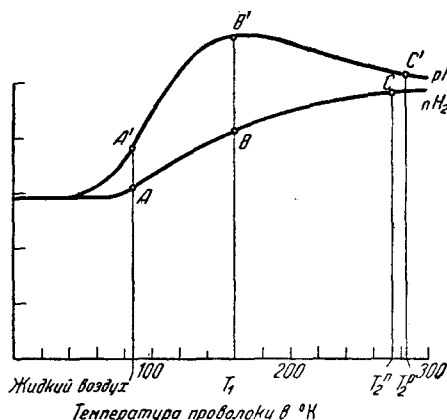


Рис. 7. Диаграмма избыточного давления и температуры перегрева при измерениях концентрации  $p\text{H}_2$  по А. Фаркашу.

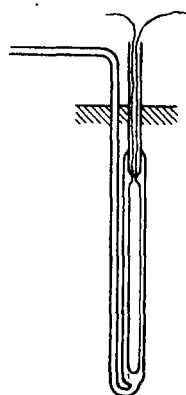


Рис. 8. Сосуд для измерения теплопроводности при низких давлениях.

вочные) измерения с  $p\text{H}_2$  и  $n\text{H}_2$ . Необходимо также следить за тем, чтобы поверхность проволоки имела по возможности постоянные свойства, что достигается очисткой от загрязнений и прогревом в вакууме.

### 3. Удельная теплоемкость

В главе II, 2, были приведены теоретические формулы температурной зависимости ротационных теплот для различных родов водорода. Старые измерения Эйкена <sup>18</sup>, а позднее Шееля и Гейзера \*\*, Бринкворта \*\*\*, Джакомини \*\*\*\*, а также Партингтона и Гове \*\*\*\*\*, проведенные на  $n\text{H}_2$ , совпадают в пределах ошибок опыта с ходом ротационных теплот для смеси, состоящей из  $\frac{1}{4} p\text{H}_2$  и  $\frac{3}{4} o\text{H}_2$ .

\* С хорошими результатами можно пользоваться также платиновой проволокой, покрытой кварцем („Taylor process wire“ от Backer & Co Newark N. Y. U. S. A.).

\*\* Ann. Phys. 40, 473, 1913.

\*\*\* Phil. Mag. 50, 146, 1925.

\*\*\*\* Proc. Roy. Soc., Lond. 107, 510, 1925.

\*\*\*\*\* Proc. Roy. Soc., Lond. 109, 286, 1925.

Данные этих измерений приведены на рис. 9, кривая I. Так как эта смесь, согласно деннисоновской теории, не находится в состоянии термического равновесия, то Эйкен и Гиллер<sup>19, 20</sup> снова исследовали ход ротационных теплот  $H_2$ , причем они обращали особое внимание на изменение теплоемкости со временем. Водород помещался в стальной сосуд с малой теплоемкостью при плотности, в 150 раз большей нормальной, и выдерживался долгое время при температуре жидкого воздуха. Непосредственно после наполнения сосуда измерение ротационных теплот дает температурный ход кривой I, уже установленный старыми измерениями, через 1—2 недели получают кривые II, III и IV, которые согласно формуле  $x C_{pH_2} + (1-x) C_{oH_2}$  соответ-

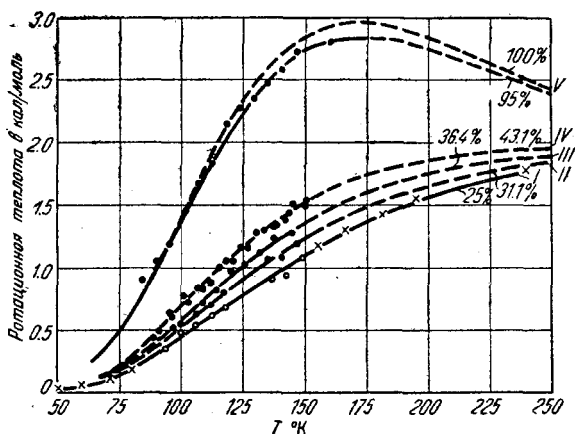


Рис. 9. Экспериментально определенное уменьшение ротационной теплоты водорода по Эйкену, Клузиусу и Гиллеру.

ствуют содержанию  $pH_2$  в 31,1, в 36,4 и в 43,1%. Кривая IV получена для пробы водорода, выдержанной при 150 ат при 70°K в соприкосновении с платинированным асбестом. Таким образом все кривые указывают на переход  $nH_2$  в равновесный водород.

Особенно хорошее подтверждение получила деннисоновская теория в результате измерений на почти чистом  $pH_2$ , полученном при 20°K с помощью активного угля, в работе Клузиуса и Гиллера<sup>12</sup> (рис. 9, кривая V). Самым существенным здесь является то, что максимум в 2,7 кал/град при 160°K почти на 0,7 кал превышает теплоемкость классического ротатора.

Температурный ход удельной теплоемкости жидкого  $pH_2$  был исследован Клузиусом и Гиллером<sup>12</sup> и сравнен с соответствующими данными для  $nH_2$  (измерения Симона и Ланге<sup>67</sup>), причем не было замечено никакой разницы, выходящей за пределы ошибок опыта (см. рис. 10). У твердого  $pH_2$  температурный ход удельных теплот в пределах от 13,95°K (температура плавления) и приближи-

тельно до  $10^{\circ}\text{K}$  совпадает с ходом, установленным Симоном и Ланге<sup>67</sup> для смешанных кристаллов, состоящих из  $\frac{1}{4} p\text{H}_2$  и  $\frac{3}{4} o\text{H}_2$ . Ха-

рактеристическая температура для  $p\text{H}_2$  приблизительно равняется  $91^{\circ}$ .

Изменение удельных теплот твердого водорода с различным содержанием  $p\text{H}_2$  было прослежено до довольно низких температур ( $2^{\circ}\text{K}$ ) Симоном, Мендельсоном и Руэманом<sup>68, 69</sup>. Так как удельные теплоты твердого  $p\text{H}_2$  следуют дебаевскому закону третьей степени температуры и при  $2^{\circ}\text{K}$  должны были бы быть неизмеримо малы, то, повидимому, у смешанных кристаллов  $p\text{H}_2$  и  $o\text{H}_2$  при температурах ниже  $10^{\circ}\text{K}$  наблюдается аномалия в удельных теплотах. Ход удельных теплот изображен на рис. 11. Эта аномалия удельных теплот объясняется тем, что трехкратное вырождение низших орторотационных состояний в конденсированной системе исчезает и с понижением температуры молекулы в кристалле переходят в низшее из трех состояний. То, что это действительно объясняется расщеплением трехкратного орторотационного состояния, видно из того, что удельные теплоты пропорциональны содержанию  $o\text{H}_2$  и что их максимум достигается не

при  $\frac{1}{2} p\text{H}_2 + \frac{1}{2} o\text{H}_2$ , как этого следовало бы ожидать для упорядоченной смешанной фазы. В предположении, что трехкратное

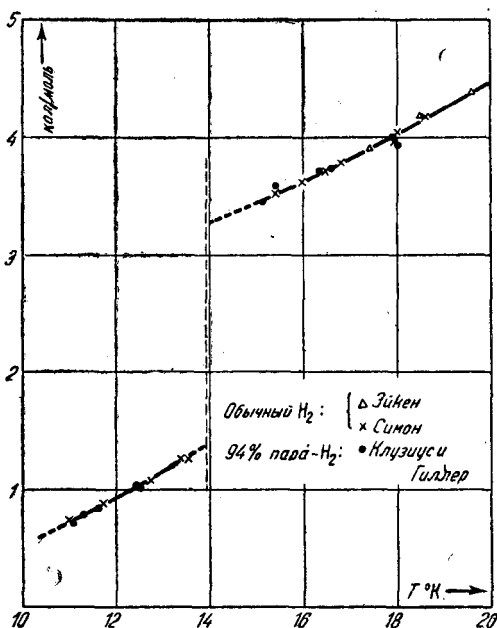


Рис. 10. Удельная теплоемкость жидких и твердых  $p\text{H}_2$  и  $n\text{H}_2$ .

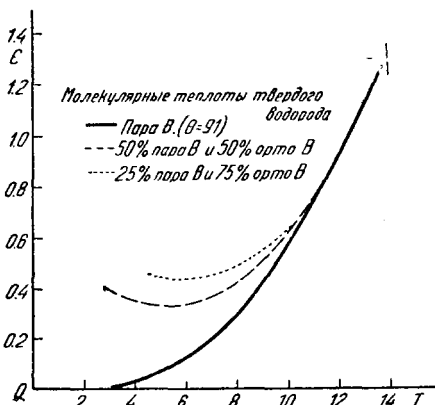


Рис. 11. Удельная теплоемкость твердого  $n\text{H}_2$  и  $p\text{H}_2$  при низких температурах.

ротационное состояние расщепляется таким образом, что устанавливаются равные расстояния между расщепленными компонентами, величина расщепления получается равной 7,5 кал (сообщение Симона в частном письме). Это число не вполне точно; оно должно быть проверено измерениями при еще более низких температурах.

Удельные теплоты смешения кристаллов с  $x$  частями  $pH_2$  получаются из уравнения

$$\Delta C_x = -xR \cdot \frac{d}{dT} \cdot \frac{d \ln Z}{d \frac{1}{T}} = \frac{xN\epsilon^2}{kT^2} \frac{e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + 4e^{-\frac{2\epsilon}{kT}} + e^{-\frac{3\epsilon}{kT}}}{Z^2}, \quad (23)$$

где  $Z = 1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\epsilon}{kT}}$  обозначает сумму по состояниям для трех ортосостояний. С вышеприведенным значением  $\epsilon = 7,5$  кал оно довольно хорошо дает ход аномалии в области температур от 2 до 7°.

Появляющаяся в результате разделения молекул на три ортосостояния добавочная энтропия получается из выражения

$$\Delta S_x = \int_0^T \Delta C_x d \ln T = -x \cdot 4,575 \left[ \lg Z + \frac{1}{kT} \cdot \frac{\epsilon e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + 2\epsilon e^{-\frac{2\epsilon}{kT}}}{Z} \right]. \quad (24)$$

Это выражение для температур выше 10°K практически сводится к  $x \cdot 4,575 \lg 3$ .

#### 4. Теплоты перехода

Так как термы  $pH_2$  и  $oH_2$  оптически не комбинируют, то представляет особый интерес калориметрически определить разницу энергии между низшим  $oH_2$ -термом и нулевым квантовым парасостоянием. Теоретически эта разница энергий равна 337,17 кал. Переводя газообразную смесь  $\frac{1}{4} pH_2 + \frac{3}{4} oH_2$ , с помощью адсорбции на активном угле и последующего испарения, в  $pH_2$ , Эльбе и Симон<sup>17</sup> калориметрически нашли при 77,5°K теплоту перехода равной  $74 \pm 7$  кал, при 20,39°K — равной  $241 \pm 10$  кал, что хорошо совпадает с теоретическими разностями энергии, равными 83 и 252 кал соответственно (см. табл. 2).

#### 5. Энтропия, свободная энергия, химическая постоянная\* и давление пара

Общие выражения для энтропии и свободной энергии имеют вид

$$S = 2,3R \left[ \frac{5}{2} \lg T - \lg P + \lg \left( \frac{2\pi M}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{ek^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \lg Z + T \frac{d \lg Z}{dT} \right]; \quad (25)$$

$$F = \epsilon_0 - 2,3RT \left[ \frac{2}{5} \lg T - \lg P + \lg \left( \frac{2\pi M}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k^{\frac{5}{2}}}{h^3} + \lg Z \right]. \quad (26)$$

\* Гибсон и Гейтлер<sup>41</sup>, А. Эйкен<sup>21, 22</sup>, Лудлов<sup>55</sup>, Р. Симон<sup>70</sup>, Джиок и Джонстон<sup>37, 38</sup> Джиок<sup>39, 40</sup>.

Из последнего уравнения получается химическая постоянная\* ( $P=1 \text{ ат}$ )  $g_{H_2}$  при низких температурах (вблизи  $20^\circ K$ ), когда  $Z_{gH_2} \sim 1$ .

$$i_{t, gH_2} = \lg \left( \frac{2\pi M}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k^{\frac{5}{2}}}{h^3} = -1,5885 + \lg 2,0152 = -1,132 \quad (27a)$$

$$i_{t, gH_2} = i_{t, pH_2} \quad (27b)$$

и так как  $Z_{oH_2} \sim 9$ , то

$$i_{t, oH_2} = i_{t, gH_2} + \lg 9 = 0,178. \quad (27c)$$

При высоких температурах, когда

$$Z_{gH_2} = Z_{pH_2} + Z_{oH_2} = \Sigma (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} + \\ + 3 \Sigma (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} = \frac{2}{\sigma} \lg \frac{2}{\sigma} = i_{\text{рот}} + \lg T, **$$

получаем

$$i_{h, gH_2} = -1,132 + \lg \frac{16 \pi^2 kJ}{h^2} = -2,76. \quad (28a)$$

Далее, химические постоянные для  $pH_2$  и  $oH_2$  равны:

$$i_{h, pH_2} = -1,132 + \lg \frac{4 \pi^2 kJ}{h^2} = -3,36, \quad (28b)$$

$$i_{h, oH_2} = -1,132 + \lg \frac{12 \pi^2 kJ}{h^2} = -2,885. \quad (28c)$$

В промежуточной области ( $30^\circ - 300^\circ K$ ) в сумму входит член

$$\lg Z_{gH_2} = \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_v^{\text{рот}} dT \quad (29) ***$$

и, таким образом, удельная теплота вращения для  $gH_2$  в этой области не равна  $R$ .

\* „Химической постоянной“ будет в дальнейшем называться часть свободной энергии, пропорциональная  $T$ .

\*\* При высоких температурах

$$\sum_{\text{четн}} (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} = \sum_{j \text{ нечетн}} (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} \sim \\ \sim \frac{1}{2} \int_0^\infty (2j+1) e^{-j(j+1)\sigma} dj = \frac{1}{2\sigma}.$$

\*\*\* Подстановкой

$$C_v^{\text{рот}} = -R \frac{d}{dT} \frac{d \ln Z}{d \frac{1}{T}}$$

легко проверить вышеприведенные формулы.

При низких температурах, таким образом,  $g\text{H}_2$  и  $p\text{H}_2$  ведут себя как одноатомный газ (молярный вес 2,015); при высоких температурах приведенная здесь химическая константа для  $g\text{H}_2$  на  $\lg 4$  больше, чем вычисленная для случая химического равновесия по формуле Штерна-Закура-Тетроде ( $-3,36$ ). Это объясняется тем, что в приведенных здесь химических константах учитывается мультиплетность ядра. Соответственно, если химическую константу Н-атома вместо нормального значения—1,282 считать, с учетом ядерного спина, равной:

$$i_{\text{H}} = -1,5885 + \frac{3}{2} \lg 1,0076 + \lg 4 = -0,981,$$

то статистический вес Н-атома в основном состоянии ( $^2\text{S}$ ) равняется 2 · 2. При вычислении равновесных состояний, для высоких температур, предположение о мультиплетности ядра отпадает (так например, при диссоциационном равновесии  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$  оно достигает  $\lg 4$ , Гибсон и Гейтлер<sup>41</sup>). При невозбужденном вращении или при других смесях (помимо  $\frac{1}{4}p\text{H}_2 + \frac{3}{4}o\text{H}_2$ ) это неприменимо, и в таких случаях мультиплетность ядра должна быть учтена.

Химические константы любых смесей  $p\text{H}_2$  и  $o\text{H}_2$  при низких температурах могут быть вычислены по уравнению:

$$i_{t,x} = i_{t,p\text{H}_2} - [x \lg x + (1-x) \lg (1-x)] + (1-x) \lg 9, \quad (30)$$

а при высоких температурах по следующему:

$$i_{h,x} = i_{h,p\text{H}_2} - [x \lg x + (1-x) \lg (1-x)] + (1-x) \lg 3. \quad (31)$$

Выражение в скобках дает энтропию смеси, которая здесь рассматривается, как состоящая из различных газов;  $(1-x) \lg 9$  и  $(1-x) \lg 3$  учитывают более высокий статистический вес  $o\text{H}_2$ .

Для смеси  $\frac{1}{4}p\text{H}_2 + \frac{3}{4}o\text{H}_2$  получаем из (30) при низких температурах значение  $\lg 4 + \frac{3}{4} \lg 3$  по отношению к нормальной химической константе.

Различие химических констант  $p\text{H}_2$  и  $o\text{H}_2$  в случае диссоциационного равновесия вызывает различную равновесную концентрацию Н-атомов. (На самом деле не существует строгого равновесия, так как Н-атомы, получающиеся частично путем рекомбинации, частично путем реакции  $\text{H} + p\text{H}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{H}$ , быстро разрушают  $p\text{H}_2$ , см. главу IV, 1b.)

Значения энтропии для  $g\text{H}_2$  и  $p\text{H}_2$  получаются из вышеприведенных формул, для  $T = 298,1^\circ\text{K}$   $P = 1 \text{ ат}$ , равным  $33,98 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$  и  $31,23 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$ . Свободная энергия при  $T = 298,1 \text{ K}$  для  $p\text{H}_2$  больше, чем для  $g\text{H}_2$ , на величину:

$$F_{p\text{H}_2} - F_{g\text{H}_2} = 529,12 - 542,46 + 4,575 \cdot 298,1 \cdot \lg 4 = 807,66 \text{ кал/мол.} \quad (32)$$

Энтропия смеси, состоящей из  $x p\text{H}_2$  и  $(1-x) o\text{H}_2$ , при высоких температурах в отношении:

$$-2,3 R [x \lg x + (1-x) \lg (1-x) + (1-x) \lg 3] \quad (33)$$

больше, чем для чистого  $p\text{H}_2$ .

В теоретическом выражении для плотности пара

$$\lg P = -\frac{\lambda_0}{4,575 T} + 2,5 \lg T - \frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T D\left(\frac{91}{T}\right) dT + j \quad (34)$$

нужно константу давления пара  $j$  заменить химической постоянной для  $g\text{H}_2$ , которая при низких температурах равняется  $-1,132$ .

Из старых измерений давления пара для смеси  $\frac{1}{4} p\text{H}_2 = \frac{3}{4} o\text{H}_2$  получалось для константы давления пара этой смеси то же значение  $j = -1,13$  при условии, что удельные теплоты этих смешанных кристаллов экстраполируются к абсолютному нулю с помощью одной и той же дебаевской функции ( $\theta = 91$ ). „Правильное“ значение константы давления пара должно было бы равняться

$$-1,132 - \frac{1}{4} \lg \frac{1}{4} - \frac{3}{4} \lg \frac{3}{4} + \frac{3}{4} \lg 9 = -1,132 + \lg 4 + \frac{3}{4} \lg 3,$$

но благодаря добавочному члену  $-1,132$  оно приводится к соответственному выражению для конденсата  $-\frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$ .

Отношение составных частей смеси в конденсате благодаря полной неупорядоченности имеет то же значение, что и в газе:  $-\frac{1}{4} \lg \frac{1}{4} - \frac{3}{4} \lg \frac{3}{4}$ ;  $4,575 \left( + \frac{3}{4} \lg 3 \right)$  входит в интеграл, который выражает аномалию удельных теплоемкостей, получающуюся в результате расщепления орторотационного состояния. Остающаяся еще часть  $\frac{3}{4} \lg 3$  исчезает вследствие возникающего при крайне низких температурах расщепления вырождения ядерных спинов  $o\text{H}_2$  в кристалле\*, которое, так же как и расщепление ротационного вырождения, создает добавочную удельную теплоту.

Энтропия  $n\text{H}_2$  которая может быть вычислена из экспериментальных данных, отличается на ту же величину

$$+ 4,575 \left( \lg 4 + \frac{3}{4} \lg 3 \right) = 4,39 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

от вышеприведенного теоретического значения  $33,98 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ , которая получается, когда удельную теплоту конденсата  $n\text{H}_2$  экстра-

\* В результате этого расщепления ядерной мультиплетности энтропия  $o\text{H}_2$  при абсолютном нуле равна нулю, как этого и следовало ожидать на основании теплового закона Нернста.

полируют при помощи нормальной дебаевской функции к абсолютному нулю и не учитывают энтропию смеси  $p\text{H}_2 + o\text{H}_2$ . Результаты вычислений энтропии  $n\text{H}_2$  из экспериментальных данных (по Джиоку <sup>40</sup>) приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5  
Вычисление энтропии  $n\text{H}_2$

|                                                                                                 |                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $4,575 \int_0^{14} \frac{dT}{T^2} \int_0^{14} D \left( \frac{91}{T} \right) dT \dots\dots\dots$ | 0,52                                         |
| Изменение энтропии при плавлении: $\frac{23}{13,95} \dots$                                      | 2,01                                         |
| Изменение энтропии при испарении: $\frac{217,8}{13,95} \dots$                                   | 15,61                                        |
| Поправка Ван-дер-Ваальса или $\dots\dots\dots$                                                  | 0,03                                         |
| поправка Бертело $\dots\dots\dots$                                                              | 0,13                                         |
| Работа сжатия — $4,575 \lg \frac{5,38}{76,0} \dots\dots\dots$                                   | —5,26                                        |
| $\int_{14}^{298,1} C_p d \ln T \dots\dots\dots$                                                 | 16,73                                        |
| Вместо ожидаемого значения ;                                                                    | $\frac{29,64 - 29,74}{33,98 - 4,39} = 29,59$ |

Давление пара, точка плавления и тройная точка  $p\text{H}_2$  были определены Бонгеффером и Гартеком <sup>5</sup>, позднее Геннингом, Гейзером, Отто и Юсти <sup>58</sup> и, наконец, Кеезомом, Байлем и Ван дер-Горстом <sup>52</sup> и сравнены с соответственными значениями для  $n\text{H}_2$ . Результаты приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6  
Точки плавления и тройные точки  $p\text{H}_2$  и  $n\text{H}_2$

| °C      | Давление пара |               | Примечание                  |
|---------|---------------|---------------|-----------------------------|
|         | $n\text{H}_2$ | $p\text{H}_2$ |                             |
| 252,754 | 760,0         | 787,10        | Точка кипения $p\text{H}_2$ |
| 252,871 | —             | 760,00        | " " " $p\text{H}_2$         |
| 259,15  | 51,4          | 58,8          | Тройная точка $n\text{H}_2$ |
| 259,03  | —             | 53,0          | " " " $p\text{H}_2$         |

Так как  $p\text{H}_2$  имеет большее давление пара, чем  $n\text{H}_2$ , то отсюда следует, что теплота испарения  $p\text{H}_2$  приблизительно на 0,65% меньше, чем у  $n\text{H}_2$  (суммы соответственных членов в формуле для давления пара для  $n\text{H}_2$  и  $p\text{H}_2$  равны с точностью до членов вто-

рого порядка). Это несколько неожиданно, так как именно у вращающихся молекул  $oH_2$  следовало бы ожидать более энергичного перехода в газообразное состояние и, следовательно, меньшей теплоты испарения.

Понижение плотности пара у смеси более богатой  $pH_2$ , чем  $nH_2$ , наблюдаемое в тройной точке, было согласно опытам Джока и Джонсона<sup>37</sup> так мало, что они на этом основании не смогли с уверенностью вывести заключения относительно превращения охлажденного до низкой температуры водорода.

Из кривых плотности пара для  $nH_2$  получается теплота испарения, равная при абсолютном нуле  $\lambda_0 = 181,9 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ , при темпера-

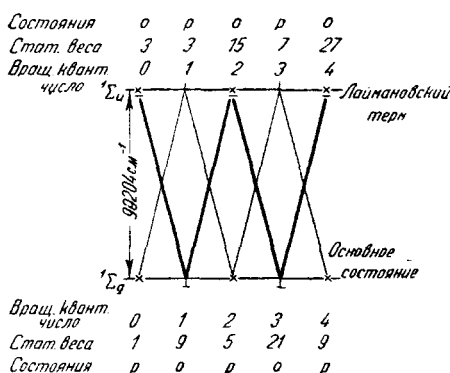


Рис. 12. Схема термов лаймановских полос.

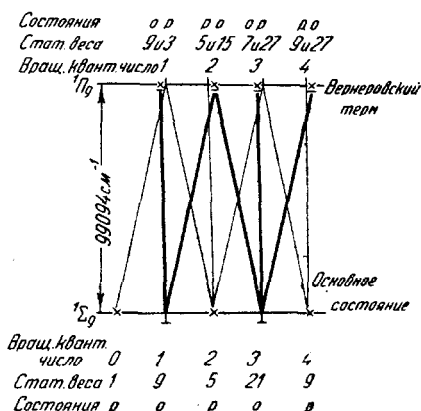


Рис. 13. Схема термов вернеровских полос.

туре кипения — около  $216 \text{ кал.}$  Так как теплота испарения чистого  $pH_2$  приблизительно совпадает с этим значением, то отсюда следует, что вращение ортомолекул в кристаллической решетке происходит также довольно свободно. Как показал Паулинг<sup>59</sup>, подобное поведение молекул  $H_2$  представляет собой исключительный случай, вызванный тем, что у  $H_2$  ротационная энергия особенно велика, а теплота плавления особенно мала.

## 6. Оптические свойства\*

Схемы термов трех нижних синглетных термов водорода, изображенные на рис. 12 и 13, позволяют заметить характерные свойства спектров  $H_2$ , вызванные распадом термов в  $p$ - и  $o$ -состояниях. Для простоты здесь изображены (без соблюдения энергетического масштаба) только те ротационные термы, которые относятся к состояниям без колебаний.

\* Cp. Weizel, Bandenspektren.

При комбинации  $1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow 1\Sigma_u^+ *$  (лаймановские полосы, наиболее длинноволновая часть спектра поглощения  $H_2$ , рис. 12) участвуют только  $R$ - и  $P$ -ветви. В декартовых координатах ядер антисимметрические ротационные состояния различны; те состояния, собственные функции которых при их зеркальном отображении от центра тяжести молекулы не меняют знака, мы обозначим  $\times$ , меняющие знак — знаком  $|$ . Комбинационное правило гласит:  $\times \longleftrightarrow |$  и  $| \longleftrightarrow \times$ ; для ротационного квантового числа имеем  $\Delta j = \pm 1$ . Это получается потому, что электрический момент молекулы при перестановке ядер, т. е. при зеркальном отображении частиц от центра тяжести молекулы, не должен менять знака. Во всех случаях, когда матричный элемент электрического момента при этих операциях меняет свой знак, соответствующие комбинации исчезают; так например для матричного элемента  $x$ -компоненты (а также и для всех остальных), соответствующего переходу  $\times \longleftrightarrow |$ :

$$M_{01} = \int \Psi_{0\times}(1, 2, I, II) (x_1 + x_2 - X_I - X_{II}) \Psi_{1|}(1, 2, I, II) d\tau = \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. \quad (35)$$

$$= \int -\Psi_{0|}(1, 2, II, I) (x_1 + x_2 - X_{II} - X_I) \Psi_{0\times}(1, 2, II, I) d\tau; \left\{ \right.$$

это равенство может быть удовлетворено только если интеграл равен нулю \*\*.

При электронных перескоках  $o$  комбинирует только с  $o$  и  $p$  только с  $p$ . Так как  $o$ -состояние как в основном, так и возбужденном состояниях имеет втрое больший статистический вес, чем  $p$ -состояние, то, следовательно, и числа переходов втрое больше и  $o$ -линии должны быть в три раза интенсивнее, чем  $p$ -линии. Линии, обозначенные жирными чертами, (рис. 12), относятся к ортосистеме, а тонкими чертами — к парасистеме.

При комбинации  $1\Pi_g^+ \longleftrightarrow 1\Sigma_g^+$  (полосы Вернера, рис. 13) появляются  $R$ -,  $P$ - и  $Q$ -ветви. Комбинационное правило здесь также  $\times \longleftrightarrow |$  и  $| \longleftrightarrow \times$ ,  $\Delta j = \pm 1$  или 0 \*\*\*. В верхнем  $1\Pi_g$ -состоянии каждое ротационное состояние в декартовых координатах ядра расщепляется на одно симметрическое и одно антисимметрическое состояние \*\*\*\*, причем они имеют последовательность, указанную на рис 13.

\* Индекс  $+$  означает дальнейшие свойства симметрии собственных функций состояния. Подробнее см. у Е. Вигнер и Витмер, Z. Phys. 51, 859, 1928, где, однако, они обозначены знаком / см. Вейцель, „Полосатые спектры“, Handbuch der Experimentalphysik, дополнительный том, 1931. Обозначенные буквами  $g$  и  $u$  свойства симметрии (у Вигнера и Витмера  $+$  и  $-$ ) объяснены на стр. 357.

\*\* При этом мы отвлекаемся от чрезвычайно малых возмущений свойств симметрии собственных функций, вызванных взаимодействием ядерных магнитов; теоретически они создают очень малые вероятности перехода, например  $\times \longleftrightarrow |$ , о чем уже говорилось в главе II.

\*\*\* См. сноску \* на этой странице.

\*\*\*\* См. Вигнер и Витмер <sup>74</sup>.

Разность, входящая в выражение

$$R(j) - Q(j) = Q(j+1) - P(j+1) + \varepsilon', \quad (36)$$

называется комбинационным дефектом. Она дается выражением:

$$\varepsilon' = [F'_{\times}(j+1) - F'_{\times}(j)] - [F'_1(j+1) - F'_1(j)] \quad (37)$$

где  $F'$  значение высшего термина.

В тех случаях, когда для разности термов  $F''(j+1) - F''(j)$  в нижнем состоянии пользуются вытекающим из формулы (5) значением  $\frac{(j+1)h}{4\pi^2 J}$ ,  $\varepsilon$  можно вычислить исходя из выражения (36).

Так как не существует независимого от (5) способа определения величины  $\varepsilon'$ , то экспериментальное подтверждение теоретических формул остается неопределенным с точностью до величин  $\varepsilon'$  (см. главу III, 4).

Теоретически предсказанное чередование интенсивностей было экспериментально наблюждено с большей или меньшей ясностью во

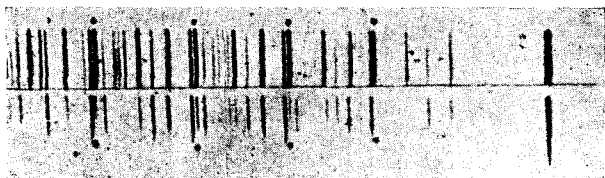


Рис. 14. Сверху смесь богатая параводородом.  
Внизу — обычный водород.

всех полосах. Измерения интенсивностей Капустинского и Эймерса<sup>51</sup> на многолинейном спектре  $H_2$  дали отношение интенсивностей  $p:o$  очень близкое к теоретическому значению, равному 1:3. На рис. 14 дана фотография Бонгеффера и Гартека<sup>5</sup>, которая делает ясным соотношение между интенсивностью линий водорода, богатого  $pH_2$ , и линий  $oH_2$  ( $p$ -линии отмечены точками).

Запрет взаимных комбинаций  $p \leftrightarrow o$  был проверен Бейтлером<sup>1</sup> также и для ударного возбуждения у  $H_2$  электронных и колебательных квантовых переходов. Селективное возбуждение лаймановских полос с помощью богатых энергией атомов аргона (4 термина с энергией  $94\,000\text{ см}^{-1}$ ) приводит к таким состояниям, при которых только те термы  $H_2$  возбуждены, у которых энергия, полученная молекулой  $H_2$ , приблизительно равна энергии возбуждения атома аргона (резонансный удар) и одновременно с этим выполнено комбинационное правило  $p \leftarrow \rightarrow p$  и  $o \leftarrow \rightarrow o$ . Переходы, для которых резонанс с аргонном хорош, но для которых комбинационное правило не выполнено, отпадают. Таковы, например, переходы:

$$^1\sum_g^o(2) \rightarrow ^1\sum_u^3(6) \quad \text{и} \quad ^1\sum_g^o(4) \rightarrow ^1\sum_u^3(6).$$

(Стоящие в скобках цифры обозначают ротационные квантовые числа, а цифры вверх справа — колебательный уровень).

Чередование интенсивности наблюдалось также и в рамановских спектрах жидкого и газообразного  $H_2$ . Комбинационное правило для рамановских спектров имеет вид:  $\Delta j = \pm 2$  (для всех двухатомных молекул), так что жидкий водород обнаруживает две рамановские частоты  $0 \rightarrow 2$  ( $354 \text{ см}^{-1}$ ) и  $1 \rightarrow 3$  ( $588 \text{ см}^{-1}$ ) (Мак-Леннан и Мак-Леод<sup>53</sup>). Эти частоты совершенно не меняются при конденсации  $H_2$ , вопреки теоретическим ожиданиям. Переход  $1 \rightarrow 3$  интенсивнее, чем переход  $0 \rightarrow 2$ , так как концентрация  $oH_2$  в свежем жидком водороде в три раза больше, чем концентрация  $pH_2$ . Такой же результат был получен Разетти<sup>62</sup> на рамановских спектрах газообразного  $H_2$ ; здесь также переходы между нечетными ротационными квантовыми числами, т. е.  $o$ -переходы, интенсивнее, чем  $p$ -переходы. Наблюдаемые рамановские частоты газообразного  $H_2$  очень хорошо совпадают с теоретическими значениями\*.

### 7. Магнитные свойства $pH_2$ и $oH_2$

Магнитные свойства обоих родов водорода исследовались главным образом с целью определения магнитного момента протона\*\* Фришем и Штерном<sup>34</sup>, а позднее Эстерманом, Фришем и Штерном<sup>17a</sup> по методу Шгерна и Герлаха. Для отклонения пользовались полем длиной 10 см с неоднородностью в  $2 \cdot 10^5 \frac{\text{гаусс}}{\text{см}}$ . Отклонение молекулярного пучка водорода было порядка 0,05 мм.

Опыты показали, что  $pH_2$  в состоянии без вращения (молекулярный пучок чистого  $pH_2$  при температуре около  $85^\circ \text{K}$ ) не имеет магнитного момента. Этого и следовало ожидать, так как в этом случае магнитные моменты протона антипараллельны. В двухквантовом ротационном состоянии (молекулярный пучок  $pH_2$  при 200 и  $300^\circ \text{K}$ )  $pH_2$  оказывается магнитным и его ротационный магнитный момент в этом состоянии равен приблизительно  $1,8 \frac{h e}{4\pi Me} = 1,8$  ядерного магнетона  $= 1,8 \cdot 0,5 \cdot 10^{-23}$  CGS-единиц.

У  $oH_2$  в основном состоянии наблюдаемый магнитный момент состоит из двух частей: из магнитного ротационного момента одноквантового состояния и из магнитного момента параллельно направленнх протонов. В предположении, что магнитный ротационный момент в одноквантовом  $o$ -состоянии равняется половине ротационного момента  $pH_2$ , с  $j = 2$  получаем, что ядерный момент  $oH_2$  равняется приблизительно 5 ядерным магнетонам. Отсюда вытекает для момента протона величина, равная приблизительно 2,5 ядерных магнетона. Отношение магнитного момента к механическому моменту имеет, таким образом, для про-

\* Показатели преломления  $pH_2$  и  $oH_2$  в пределах ошибок опыта равны между собой (С. и М. Кутбертсон<sup>14</sup>).

\*\* См., например, „Успехи физических наук“, т. XIV, вып. 1, стр. 99, статья Фриша и Шгерна о магнитном отклонении водородных молекул и магнитном моменте протона (Прим. переводчика).

тона вместо ожидаемой величины  $\frac{2e}{2Mc}$  величину приблизительно равную  $2,5 \frac{2e}{2Mc} \left( y \text{ „вращающегося электрона“ это отношение имеет величину } \frac{e}{Mc} \right)$ .

Почему магнитный момент протона аномально велик, еще неясно. Однако наблюдаемый ротационный момент объясним с помощью гипотезы Вика\*, предполагающего, что электронный слой при вращении ядра несколько отстает, что приводит к основному моменту вращения, лежащему в пределах 0,36—0,92 ядерного магнетона.

## 8. Химические свойства, газкинетические величины

Для систематического исследования возможных различий в химическом поведении обоих родов  $H_2$  до сих пор почти не предпринималось опытов\*\*. Свободная энергия  $pH_2$  при  $300^\circ K$  на  $807,66 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$  выше, чем для  $nH_2$ . Таким образом  $pH_2$ -электрод должен был бы относительно  $nH_2$ -электрода иметь электродвижущую силу, равную — 0,035 V. Согласно опытам Бонгеффера и Гартека<sup>5</sup>, на платиновых электродах соответственный случай не может иметь места, так как в этих условиях платиновый электрод вызывает быстрый, каталитический распад  $pH_2$ .

Газкинетические сечения обоих родов  $H_2$ , согласно Гартеку и Шмидту<sup>46</sup>, в пределах ошибок опыта равны между собой. Доказательством этому служит совершенная одинаковость зависимости внутреннего трения  $pH_2$  и  $nH_2$  от температуры, из чего вытекает одинаковая константа Сузерланда, одинаковые силовые законы и одинаковые эффективные сечения  $pH_2$  и  $oH_2$ \*\*\*.

## IV. Взаимный переход $pH_2$ и $oH_2$

### 1. Гомогенный переход

Установление равновесия в отношении концентраций  $pH_2$  и  $oH_2$  для гомогенных систем исследовалось в газообразном, растворенном, жидком и твердом состояниях. Было установлено, что взаимный переход происходит либо по типу химических реакций (реакции обмена), либо под влиянием магнитных сил. В последующем будут рассмотрены различные возможные способы перехода.

а) Излучение. Экспериментальные данные (в отсутствии катализаторов) дают значение нижней границы для перехода с излу-

\* Z. phys. 85, 25, 1933.

\*\* Опыты Гольдмана (Z. Phys. Chem. 305, 1929), который нашел одинаковые верхние и нижние границы для взрывов нормального и содержащего  $pH_2$  гремучего газа, не позволяют сделать каких-нибудь дальнейших выводов, так как в последнее время было показано, что в присутствии  $O_2$   $pH_2$  очень быстро переходит в  $nH_2$ .

\*\*\* Согласно опытам Рамзауэра и Коллата (Ann. Phys. 7, 176, 1930), эффективные поперечные сечения  $nH_2$  и  $pH_2$  равны (при скоростях электронов ниже 1 V).

чением, для которого теоретическое значение времени половинного превращения оказывается равным 300 годам (см. главу II, 1). Так, опыты Бонгеффера и Гартека показывают, что спонтанный переход  $n\text{H}_2 \rightarrow g\text{H}_2$  при  $85^\circ\text{K}$  и 60 мм давления, поскольку он протекает мономолекулярно, имеет период половинного превращения свыше 1 года. Также и обратный переход  $p\text{H}_2$  в  $n\text{H}_2$  при комнатной температуре (давление около 400 мм) протекает с полупериодом намерное больше чем 2 года.

б) Термический переход.  $p\text{H}_2$ , который при комнатной температуре является стабильным газом, при температуре в несколько сот градусов обнаруживает уже заметную тенденцию к пере-

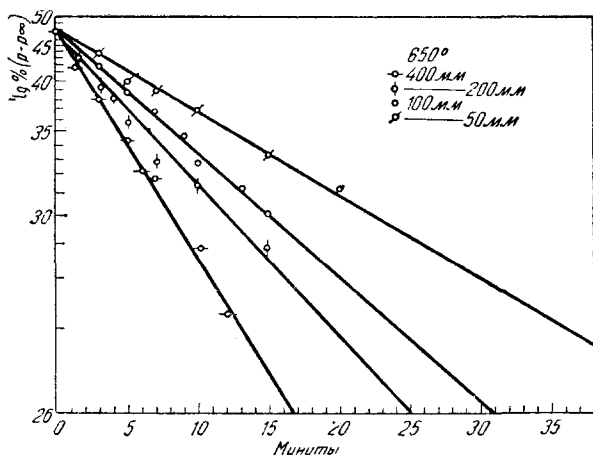


Рис. 15. Временной ход термического перехода.

ходу. Механизм этого термического перехода был исследован Фаркашем<sup>26, 27</sup> для температур от 600 до  $900^\circ\text{C}$  и для давления от 50 до 700 мм. В качестве сосуда для реакции использовался кварцевый сосуд, помещенный в электрическую печь, температура которой поддерживалась постоянной. Первоначально еще Бонгеффер и Гартек<sup>5</sup> в кварцевых и фарфоровых сосудах установили, что термический переход имеет однородный характер, и показали, что скорость реакции совершенно не зависит от отношения поверхности сосуда к его объему. Основные опыты были проведены в колбах емкостью в 1 л по статистическому методу таким образом, что сосуд наполнялся до желаемого давления газовой смесью богатой  $p\text{H}_2$  (большой частью применялась смесь с 46%  $p\text{H}_2$ ) и нагревался до температуры опыта, а затем через определенное время, с помощью концентрационных измерений, устанавливался переход.

Ход реакций во времени выражается экспоненциальной формулой

$$u_t = u_0 e^{-k(T, P)t}, \quad (38)$$

где  $u_t$  и  $u_0$  — избыточные концентрации (равные концентрациям  $p\text{H}_2$  минус концентрация равновесной смеси), соответствующие моментам времени  $t$  и  $t=0$ , а  $k$  есть константа, зависящая от температуры  $T$  и давления  $P$ . На рис. 15 в логарифмическом масштабе изображен ход этой реакции во времени. При постоянной температуре  $k$  пропорционально квадратному корню из давления (см. табл. 6а). В столбце 2 указано время половинного превращения, т. е. промежуток времени, в которые  $u_0$  уменьшается до  $\frac{u_0}{2}$ , связанные с  $k$  выражением  $k = \frac{\ln 2}{\tau_1/2}$ .

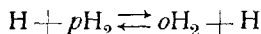
ТАБЛИЦА 6а

Скорость реакции при температурном превращении  $p\text{H}_2$ 

| Давление $P$<br>в мм Hg | Температура 923° K                                                  |           |                            | $k^* = \frac{k(P, T)}{\sqrt{[\text{H}_2]}}$ |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------|---------------------------------------------|
|                         | Время половинного превращения $\tau_1$ в сек.<br>$\frac{\tau_1}{2}$ | $k(P, T)$ | $\frac{k(P, T)}{\sqrt{P}}$ |                                             |
| 50                      | 648                                                                 | 0,00106   | 0,000150                   | 0,0358                                      |
| 100                     | 450                                                                 | 0,00153   | 0,000153                   | 0,0366                                      |
| 200                     | 318                                                                 | 0,00216   | 0,000154                   | 0,0368                                      |
| 400                     | 222                                                                 | 0,00310   | 0,000155                   | 0,0370                                      |

Если мы заменим давление, выраженное в миллиметрах ртутного столба, через концентрацию  $\text{H}_2$  в молях на литр, то мы получим константу  $k^*$  пятого столбца.

Из зависимости скорости реакции от давления следует, что порядок реакции равен  $3/2^*$ , и механизмом, который удовлетворяет этому порядку и найденному временному ходу, является реакция обмена:



Переход при этом происходит таким образом, что при столкновении между молекулой  $\text{H}_2$  и  $\text{H}$ -атомами, полученными в результате термической диссоциации  $\text{H}_2$ , происходит обмен между связанным и свободным  $\text{H}$ -атомами, благодаря чему коли-

\* Между временем половинного превращения  $\tau_1$ , давлением  $P$  и порядком реакции  $n$  существует, как известно, следующее соотношение:  

$$\tau_1 P^{(n-1)} = \text{const.}$$

чества *o*- и *p*-молекул оказываются в соотношении, соответствующем равновесию (3:1). При этом механизме сохраняется общая симметрия системы  $\text{H} + \text{H}_2$ , как это было теоретически показано Вигнером<sup>77</sup>. Это обстоятельство иллюстрируется стрелками, показывающими [формула (39)] ориентацию ядерных спинов.

Описанный выше механизм соответствует уравнению реакции:

$$-\frac{dx[\text{H}_2]}{dt} = k_1[\text{H}]x[\text{H}_2] - k_2[\text{H}](1-x)[\text{H}_2], \quad (40)$$

где  $x$  обозначает содержание  $p\text{H}_2$ . Интегрирование дает:

$$\left(x_t - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right) = \left(x_0 - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right) e^{-t[\text{H}](k_1 + k_2)}. \quad (41)$$

Здесь  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначает отношение концентраций  $o\text{H}_2$  и  $p\text{H}_2$  в состоянии равновесия и, таким образом,  $\frac{k_2}{k_1 + k_2}$  обозначает равновесную концентрацию  $p\text{H}_2$ ; заменяя  $\left(x_t - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right)$  через  $u_t$  и соответственно  $\left(x_0 - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right)$  через  $u_0$ , мы получаем изображенный на рис. 15 временной ход. Постоянная, входящая в показатель при  $e$ , является суммой констант скорости реакций  $p \rightarrow o$  и  $o \rightarrow p$ .

Концентрация входящих в уравнение реакции  $\text{H}$ -атомов может быть вычислена из уравнения диссоциационного равновесия  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H} - 102,8 \text{ кал}$ . Если мы обозначим константу диссоциации через  $K_c = \frac{[\text{H}]^2}{[\text{H}_2]}$  (концентрация в молях на литр), то величина  $\frac{k^*}{\sqrt{K_c}}$  дает константу  $(k_1 + k_2)$  уравнения (41).

В то время как  $k^*$ -константы \* в результате возрастания концентрации  $\text{H}$  с повышением температуры быстро возрастают,  $(k_1 + k_2)$  \*\* возрастают сравнительно медленно (значение при  $923^\circ \text{K}$  несколько выпадает). Вычисленные из температурной зависимости этих последних теплоты активации реакции  $\text{H} + p\text{H}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{H}$  оказываются равными приблизительно  $6000 \text{ кал}$ . Вычисленные по формулам кинетической теории выходы соударений приведены в табл. 7, столбец 5 \*\*\*. Если в формулу  $Z = Se^{-\frac{Q}{RT}}$  подставить теплоту активации в  $6000 \text{ кал}$ , то для величины фактора  $S$  мы получим

\* У Фаркаша<sup>27</sup> табл. 2 в величины  $k^*$  (у него  $k_2$ ) по недосмотру даны вчетверо меньшими.

\*\* Эти значения несколько отличаются от чисел, полученных Фаркашем<sup>27</sup> (табл. 3), так как диссоциационное равновесие было вычислено на основе новых данных (Джикок<sup>40</sup>).

\*\*\* Их получают из  $(k_1 + k_2)$  делением на

$$2 \sqrt{\pi} \left( \frac{d_{\text{H}} + d_{\text{H}_2}}{2} \right) \cdot \sqrt{3RT} \cdot 6,06 \cdot 10^{20} = 1,6 \cdot 10^{10} \sqrt{T}.$$

около  $1/10$ . Конечно, приведенная выше теплота активации и стерический фактор определены с некоторой неточностью, потому что в их определении по наблюдаемым скоростям перехода сильно сказываются пределы ошибок термического  $[H]$ . Полное уравнение реакции имеет вид:

$$2,3 \lg \frac{u_n}{u_t} = 1,6 \cdot 10^{10} \sqrt{T} \sqrt{[H_2]} K_c \frac{1}{10} e^{-\frac{6000}{RT}}. \quad (42)$$

Приведенный выход соударений  $Z_{k_1+k_2}$  дает сумму вероятностей реакции переориентировки спинов при столкновении Н и  $H_2$ . Вероятность реакции  $p \rightarrow o$  равна  $\frac{3}{4} Z_{k_1+k_2}$ , а реакции  $o \rightarrow p$ :  $\frac{1}{4} Z_{k_1+k_2}$ . Таким образом в случае равновесия при высоких температурах должно быть

$$Z_{p \rightarrow o} \cdot \frac{1}{4} [H_2] Z_{o \rightarrow p} \frac{3}{4} [H_2].$$

ТАБЛИЦА 7

Постоянные скорости термической реакции  $pH_2 \rightleftharpoons oH_2$

| $T$  | $k^* = \frac{k(P,T)}{\sqrt{H_2}}$ | $\lg K_c$ | $k_1 + k_2 = \frac{k^*}{\sqrt{K_c}}$ | $Z_{k_1+k_2} =$<br>выход соударений |
|------|-----------------------------------|-----------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 873  | 0,0083                            | -22,43    | $1,73 \cdot 10^9$                    | 0,00287                             |
| 923  | 0,0373                            | -21,03    | $1,22 \cdot 10^9$                    | 0,00251                             |
| 973  | 0,263                             | -19,75    | $2,00 \cdot 10^9$                    | 9,00400                             |
| 1023 | 1,188                             | -18,61    | $2,39 \cdot 10^9$                    | 0,00463                             |

ТАБЛИЦА 8

Выход соударений для реакции  $H + pH_2 \rightleftharpoons oH + H$

| $T$ в $^{\circ}C$ | $k_A$ | Способ вычисления А |                   | $k_B$  | Способ вычисления В |                   |
|-------------------|-------|---------------------|-------------------|--------|---------------------|-------------------|
|                   |       | Выход соударений    | Стерическ. фактор |        | Выход соударений    | Стерическ. фактор |
| 10                | 0,44  | $2,7 \cdot 10^{-7}$ | $\frac{1}{9,1}$   | 0,5481 | $3,4 \cdot 10^{-7}$ | $\frac{1}{7,3}$   |
| 50                | 1,80  | $1,1 \cdot 10^{-6}$ | $\frac{1}{14,2}$  | 3,17   | $2,0 \cdot 10^{-6}$ | $\frac{1}{7,9}$   |
| 100               | 4,12  | $2,5 \cdot 10^{-6}$ | $\frac{1}{21,8}$  | 11,7   | $7,3 \cdot 10^{-6}$ | $\frac{1}{7,7}$   |

Прямое воздействие Н-атомов на  $pH_2$  изучалось Гайбом и Гартеком<sup>35</sup>, причем они смешивали Н с током активного  $pH_2$ , полученного по способу Вуда-Бонгеффера, и определяли скорость перехода

Общее давление при этом достигало 0,5 мм, а температура равнялась 10, 57 и 100°C. Концентрация Н-атомов варьировалась в пределах от 3 до 18<sup>0</sup>%. Реакция протекала в колбе объемом около 1 л, а время пребывания в этом реакционном пространстве определялось по скорости тока. Это время пребывания было также и временем реакции, так как Н-атомы уничтожались непосредственно после прохождения реакционного пространства в U-образной трубке, охлаждаемой жидким воздухом. Расход  $pH_2$  определялся путем контрольных опытов, в которых  $pH_2$  примешивался к протекающему газу после разрушения Н-атомов. Вычисленные из уравнения  $u_t = u_0 e^{-kt}$  ( $t$ —время пребывания газа в реакционном пространстве) константы для содержания Н-атомов в 18,8<sup>0</sup>% приведены в табл. 8, столбец 2, стр. 379, (способ вычисления А).

Однако этот метод вычисления констант неправилен, так как ввиду большой скорости диффузии водорода происходит более или менее совершенное перемешивание нового газа с частично уже прореагировавшим\*. В предположении совершенного перемешивания для константы скорости реакции получаем величины, приведенные в столбце 5 (способ вычисления В). Выход соударений (столбец 3 и соответственно 6) и стерический фактор (столбцы 4 и 7) вычислены тем же путем, как и в случае термической реакции.

Хорошее постоянство стерического фактора при втором методе вычисления, с одной стороны, сравнение полученных величин выхода соударений с определенными Фаркашем величинами — с другой позволяют заключить о том, что способ вычисления В дает результаты очень близкие к действительности. Из температурной зависимости реакции получается теплота активации в  $7000 \pm 500$  кал, которая очень хорошо совпадает с значением теплоты активации для термической реакции \*\*, \*\*\*.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ВОПРОСУ О РЕАКЦИИ $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ .

Ввиду своей простоты реакция  $H + H_2$  была разобрана в нескольких теоретических работах, и при этом была удовлетворительно вычислена не только теплота реакции, но и стерический фактор.

Согласно Лондону, энергия связи молекулы ( $-W_{12}$ , в нашем случае—молекулы  $H_2$ ) состоит из двух частей:  $-W_{12} = F(r) + f(r)$ ,

\* См. также M. Bodenstein, Z. phys. Chem. 61, 422, 1908.

\*\* При разрушении  $pH_2$ , вызванном электрическим разрядом при комнатной температуре, играют роль также и получающиеся при разряде Н-атомы, которые воздействуют на  $pH_2$ , причем, однако, кроме обменных реакций, имеет место также и рекомбинация Н-атомов.

\*\*\* Н-атомы, полученные фотохимическим путем, также вызывают распад  $pH_2$  согласно описанному механизму. В большинстве случаев главную роль играет реакция обмена, сопровождающаяся диссоциацией  $H_2$  и рекомбинацией; то же имело место в опытах Зенфлглена<sup>65</sup>, исследовавшего обратное превращение  $pH_2$  в присутствии паров ртути под действием резонансного ртутного излучения.

где  $F(r)$  — электростатическая, а  $f(r)$  — резонансная часть энергии связи. Оба эти выражения в свою очередь являются функциями атомных расстояний. Для взаимодействия трех атомов друг с другом приближенно применимо выражение:

$$-W_{123} = F(r_{12}) + F(r_{23}) + F(r_{13}) + \\ + \sqrt{f^2(r_{12}) + f^2(r_{23}) + f^2(r_{13}) - f(r_{12})f(r_{23}) - f(r_{23})f(r_{13}) - f(r_{13})f(r_{12})} \quad (43)$$

Теплотой активации реакции обмена является та минимальная энергия, которая переводит конфигурацию  $r_{12} = R$  ( $R$  — расстояние ядер в молекуле),  $r_{13} = r_{23} = \infty$  в конфигурацию  $r_{12} = r_{13} = \infty$ ,  $r_{23} = R$  (в предположении адиабатического протекания реакции, т. е. реакции без квантовых скачков). Из всех возможных путей реакции, как показал Лондон<sup>54</sup>, наименьшую теплоту активации имеет тот, при котором атом 3 приближается к молекуле 1—2 по продолжению линии, соединяющей ядра, т. е. при котором  $r_{12} + r_{23} = r_{13}$ . Если, ввиду его малости, пренебречь кулоновским членом  $F(r)$ , а также и взаимодействием внешних атомов  $f(r_{13})$ , то мы получим:

$$-W_{123} = \sqrt{f^2(r_{12}) + f^2(r_{23}) - f(r_{12})f(r_{23})}. \quad (44)$$

Энергия достигает максимума при постоянном  $r_{12} = R$  и приближении 3-го атома. При  $f(r_{13}) = \frac{f(r_{12})}{2}$  и имеем:

$$-W_{123} = \sqrt{f^2(r_{12}) + \frac{f^2(r_{12})}{4} - \frac{f^2(r_{12})}{2}}. \quad (45)$$

Теплота активации равняется  $W_{123} - W_{12} = 0,13 f(r_{12})$  и для реакции  $\text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}$  достигает около 13 000 кал.

Поланьи и Эйринг<sup>23, 24, 61</sup> развили далее теорию Лондона, причем они учли нерассматривавшееся этой теорией взаимодействие обоих внешних атомов и кулоновский член. Как первое приближение, так называемая резонансная энергия линейной системы в зависимости от расстояний  $r_{12}$  и  $r_{23}$  вычислялась по формуле (43), где кулоновские члены были опущены и вместо  $f(r)$  была взята полная энергия связи  $f(r) + F(r)$ . Она вычислялась, как функция расстояния, по формуле Морзе\*. На рис. 16а изображены отношения энергии в функциях обоих расстояний  $r_{12}$  и  $r_{23}$  (на рис. 16 расстояния между атомами  $X$  и  $Y$  и соответственно  $X$  и  $Z$ ). Путь, ведущий через наинизший „перевал“ из состояния  $\text{H} + \text{H}_2$  к  $\text{H}_2 + \text{H}$ , обозначен стрелками. При приближении  $\text{H}$ -атома к молекуле по этому пути последняя испытывает возрастающее отталкивание и одновременно будет растянута. При симметрической конфигурации  $\text{H}-\text{H}-\text{H}$  (расстояние  $\text{H}-\text{H} = 0,91 \text{ \AA}$ ) высота перевала наименьшая и достигает 30 Кал. Как только приближающийся

\* P. H. Morse, Phys. Rev. 34, 57. 1929.

атом перейдет через перевал, он будет притянут и одновременно внешний атом молекулы будет оттолкнут.

Высота этого перевала, представляющего теплоту активации, оказывается меньшей, если учесть кулоновскую энергию. Эта последняя учитывается при помощи формул, теоретически выведенных Сугиура \*. Наложение полученной таким

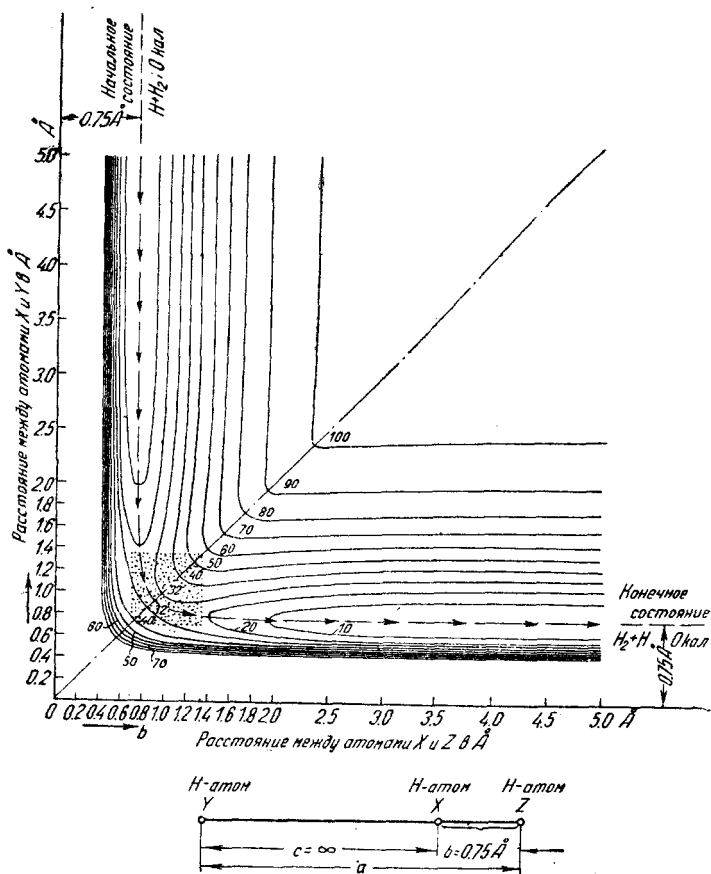


Рис. 16. Резонансная энергия трех прямолинейно расположенных H-атомов в функции расстояния.

образом „кулоновской долины“ на резонансный хребет (рис. 16a) дает теплоту активации около 20 Кал. Дальнейшее понижение теплоты активации достигается за счет того, что нулевая энергия в симметрической конфигурации значительно меньше, чем в начальной

\* Sugiyara, Z. Physik, 24, 484, 1927.

$\left(\frac{1}{2} h \nu = 6,5 \text{ Кал}\right)$ , и значительная часть этого запаса энергии может быть использована для понижения энергии активации. При учете этого обстоятельства энергия активации получается равной приблизительно 15 большим калориям, что находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным значением в 6—7 Кал.

Точное обоснование адиабатического протекания реакции  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  было дано Пельцером и Вигнером<sup>60</sup>, причем они указали, что необходимым для этого условием является достаточно

ТАБЛИЦА 9

Теоретические значения постоянной скорости реакции  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$

| $T$  | $k$<br>в $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек.}^{-1}$ | $C$              | $C_{\text{квант}}$ |
|------|-------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
| 283  | $8,6 \cdot 10^4$                                                  | $2,0 \cdot 10^6$ | $2,0 \cdot 10^6$   |
| 373  | $2,7 \cdot 10^6$                                                  | $2,5 \cdot 10^6$ | $3,0 \cdot 10^6$   |
| 873  | $1,37 \cdot 10^9$                                                 | $1,7 \cdot 10^6$ | $2,6 \cdot 10^6$   |
| 1023 | $2,4 \cdot 10^9$                                                  | $1,9 \cdot 10^6$ | $2,7 \cdot 10^6$   |

большое расстояние между нижним квантовым уровнем и следующим за ним, что в данном случае выполняется. Далее удалось вычислить константы скорости, приведенные в табл. 7 и 8. Для этого, кроме уже указанных „прямолинейных“ перемещений, были рассмотрены случаи, когда H-атом движется под углом  $\delta$  к линии, соединяющей ядра, что дает теплоту активации большую приблизительно на  $\delta^2 \cdot 10 \text{ Кал}^*$ . Интервал изменения этого угла вычисляется из равенства  $\delta^2 \cdot 10 \text{ Кал} = RT$ , где  $RT$ —средняя энергия активации, выделяемая при ударе. Для константы скорости получаем

$$k = CT^{3/2} e^{-\frac{W}{RT}}, \quad (45) **$$

где  $C$ , вычисленное из молекулярных данных, приблизительно равно  $10^6$ . Если, воспользовавшись экспериментально найденными значениями постоянных  $k$  и приняв теплоту активации, равной 6000 кал<sup>\*\*\*</sup>, вычислить по формуле (45) величины  $C$ , то мы получим около  $2 \cdot 10^6$  (см. табл. 9, столбец 3), что находится в удовлетворительном согласии с теоретическим значением, равным  $1 \cdot 10^6$ .

\* Эта величина зависит от конфигурации в момент удара, а не от направления скоростей.

\*\* Эта формула отличается от обычно применяемой в кинетике реакций формулы для температурной зависимости скорости реакции фактором  $T$ . При определении значения экспериментальных данных, ввиду малости исследованной температурной области, этот фактор не сказывается.

\*\*\* Благодаря наличию в (45) множителя  $T^{3/2}$  теплота активации здесь в  $RT$  раз больше, чем у А. Фаркаша.

Константы столбца 2 и величины  $S$  относятся к скорости общей обменной реакции  $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$  независимо от того, произошел переход или нет. Отношение реакции перехода к чистой реакции обмена достигает в случае реакции  $H + pH_2$  величины 3:1, так как ядерный спин  $\pm 1/2$  (свободного атома) может комбинировать с ( $1/2, -1/2$ ) (молекула  $pH_2$ ) четырьмя различными способами с сохранением мультиплетности ядра, причем три комбинации дают  $o$ -состояние (1, 0,  $-1$ ) и одно— $p$ -состояние (0). (Различие между вновь образовавшейся  $p$ -молекулой и  $o$ -состоянием с ядерным спиновым моментом, равным нулю, не может быть интерпретировано без специального рассмотрения.) Выход реакции обмена ( $ARk$ ) в этом случае равен  $Z_{ARk} = \frac{4}{3} Z_{p \rightarrow o} = Z_{k_1 + k_2}$  (табл. 7), т. е. он численно равен сумме вероятностей реакции переориентировки спинов при столкновении  $H_2$  с  $H$ . То же самое справедливо и для реакции  $H + oH_2$ , где переход происходит при одной из четырех обменных реакций.

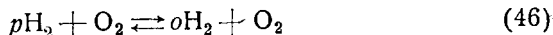
Здесь  $Z_{ARk} = 4 Z_{o \rightarrow p} = Z_{k_1 + k_2}$  и таким образом мы имеем основание воспользоваться для реакции обмена константами ( $k_1 + k_2$ ), как это сделано в столбце 2 табл. 9\*.

В одной из дальнейших работ Вигнер<sup>78</sup> дал квантовую поправку к приведенным величинам, исходя из рассмотрения немеханического перехода (туннель-эффект). Согласно квантовой механике с конечной вероятностью могут реагировать и такие частицы, энергия которых лежит ниже теплоты активации. Однако эта квантовая поправка почти не меняет констант  $S$  (табл. 9, столбец 4).

с) Превращение с помощью парамагнитных тел. Увеличение скорости взаимного перехода  $pH_2$  и  $oH_2$  парамагнитными телами было открыто Л. Фаркашем и Г. Заксе<sup>32, 33</sup>. В этом случае превращение при переходах  $p \rightarrow o$  (и обратно) будет облегчено тем, что комбинационный запрет будет до известной степени снят под действием неоднородного магнитного поля. При этом существенно, чтобы действующее поле было неоднородно в молекулярных размерах, как это и имеет место в действительности при столкновении  $H_2$  с парамагнитной газовой молекулой или ионом. В частности исследовался переход под влиянием  $O_2$  (газообразного) в области от 77 до 780° К. Оказалось, что реакция перехода во всей исследо-

\* Вышеприведенные отношения 4:3 и 4:1 чистой реакции обмена к реакции перехода при единичных реакциях  $p \rightarrow o$  и  $o \rightarrow p$  применимы при всяких температурах. При низких температурах, когда  $\frac{pH_2}{oH_2}$  не равно более  $1/3$ , равновесие достигается за счет того, что в этом случае факторы  $e^{-\frac{RT}{T}}$ , определяющие отдельные скорости, не совсем равны. При низких температурах переход  $p \rightarrow o$ , в противоположность переходу  $o \rightarrow p$ , в среднем (по различным ротационным состояниям) эндотермичен.

ванной области давлений от 1 до 300 мм  $O_2$  и от 10 до 760 мм  $H_2$  протекает по схеме



бимолекулярно и однородно\*. Схема реакции соответствует следующему уравнению для скорости:

$$-\frac{dx[H_2]}{dt} = k_1 x [H_2] [O_2] - k_2 (1-x) [H_2] [O_2], \quad (47)$$

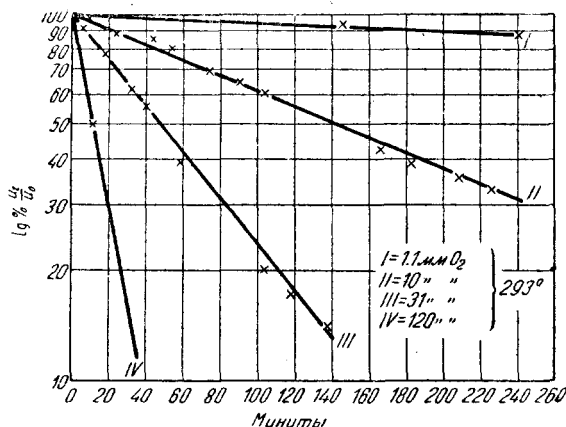


Рис. 17. Временной ход реакции  $pH_2 + O_2 \rightleftharpoons oH_2 + O_2$ .

интегрирование которого вполне аналогично с проведенным для термической реакции дает:

$$u_t = u_0 e^{-(k_1 + k_2) [O_2] t}. \quad (48)$$

Так как  $[O_2]$  не изменяется в течение опыта, то мы имеем экспоненциальный ход во времени (реакция первого порядка относительно  $H_2$ ). Рис. 17 изображает в логарифмическом масштабе ход превращения во времени при различных давлениях  $O_2$ .

Температурная зависимость константы скорости реакции приведена в табл. 10 в  $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Выход удара общей реакции превращения и отдельных реакций  $p \rightarrow o$  и  $o \rightarrow p$  был вычислен при помощи правила Сузерланда для зависимости эффективного поперечного сечения от температуры:

$$d_{O_2} = 2,4 \sqrt{1 + \frac{C_{O_2}}{T}} \text{ \AA},$$

$$d_{H_2} = 2,0 \sqrt{1 + \frac{C_{H_2}}{T}} \text{ \AA},$$

где  $C_{O_2} = 130$ , а  $C_{H_2} = 80$ .

\* Переход  $pH_2$  под влиянием  $O_2$  исследовался также в водных растворах обоих газов. Для  $(k_1 + k_2)$  здесь получается  $10,5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$ , что очень близко к константе для газов. Это приводит к тому же выходу удара для водных растворов, что представляет интерес для исчисления числа ударов в растворах. Намечено проведение опыта также и в других растворителях

ТАБЛИЦА 10

Зависимость постоянной скорости реакции от температуры для реакции  
 $p\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{O}_2$

| $T$ | $k_1 + k_2$<br>в $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$ | $Z_{k_1 + k_2}$        | $Z_{k_1} (p \rightarrow o)$ | $Z (o \rightarrow p)$ |
|-----|--------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 77  | 2,81                                                                     | $2,38 \cdot 10^{-13}$  | $1,19 \cdot 10^{-13}$       | $1,19 \cdot 10^{-13}$ |
| 86  | 2,94                                                                     | $2,61 \cdot 10^{-13}$  | $1,44 \cdot 10^{-13}$       | $1,17 \cdot 10^{-13}$ |
| 193 | 7,10                                                                     | $5,86 \cdot 10^{-13}$  | $4,34 \cdot 10^{-13}$       | $1,52 \cdot 10^{-13}$ |
| 293 | 9,16                                                                     | $6,80 \cdot 10^{-13}$  | $5,10 \cdot 10^{-13}$       | $1,70 \cdot 10^{-13}$ |
| 373 | 10,00                                                                    | $6,85 \cdot 10^{-13}$  | $5,13 \cdot 10^{-13}$       | $1,72 \cdot 10^{-13}$ |
| 493 | 11,10                                                                    | $7,13 \cdot 10^{-13}$  | $5,25 \cdot 10^{-13}$       | $1,77 \cdot 10^{-13}$ |
| 623 | 12,75                                                                    | $7,61 \cdot 10^{-13}$  | $5,71 \cdot 10^{-13}$       | $1,90 \cdot 10^{-13}$ |
| 773 | 23,90                                                                    | $13,40 \cdot 10^{-13}$ | $10,05 \cdot 10^{-13}$      | $3,35 \cdot 10^{-13}$ |

На рис. 18 графически изображены выходы соударений  $Z_{k_1 + k_2}$ ,  $Z_{k_1}$  и  $Z_{k_2}$ . Возрастание константы скорости в области температур выше  $600^\circ\text{K}$  зависит от термической реакции между  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ , которая выше этой температуры (протекая гомогенно или гетерогенно) вы-

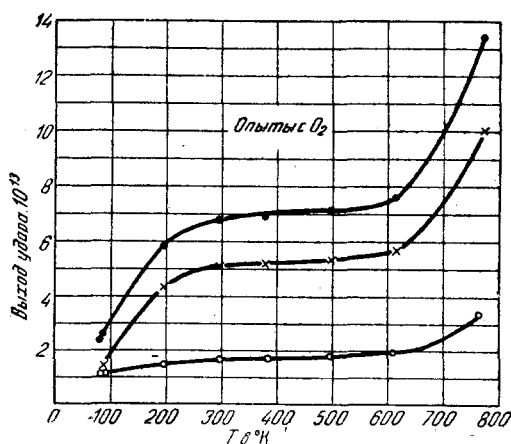


Рис. 18. Зависимость выхода удара реакции  
 $p\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{O}_2$  от температуры.

зывает добавляющуюся к парамагнитному действию реакцию перехода. Обсуждением температурной зависимости выхода удара между  $77,3$  и  $623^\circ$  мы еще займемся ниже.

Реакция перехода имеет тот же механизм также и в присутствии других парамагнитных газов, как  $\text{NO}$  или  $\text{NO}_2$ . Но в случае этих газов нужно учитывать, что не все их молекулы парамаг-

нитны, например у NO парамагнитны только те, которые находятся в состоянии  ${}^2\Pi_{3/2}$ ; в случае NO<sub>2</sub> — только действительно диссоциированные, так как диамагнитные молекулы N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> недействительны.

Отношение числа парамагнитных молекул NO к общему числу получаем из:

$$NO^* = \frac{e^{-\frac{354}{RT}}}{1 + e^{-\frac{354}{RT}}}, \quad (49)$$

так как парамагнитное состояние  ${}^2\Pi_{3/2}$  лежит на 354 кал выше, чем низшее  ${}^2\Pi_{1/2}$  состояние (их статистические веса равны).

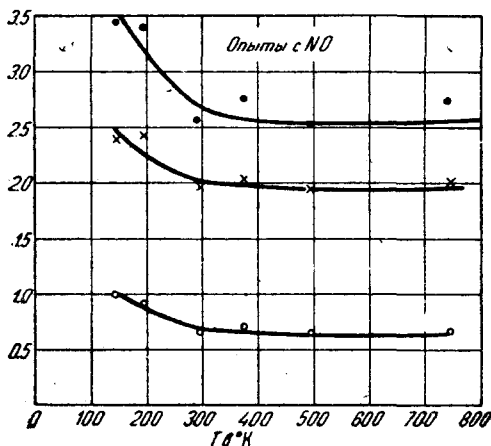


Рис. 19. Температурная зависимость выхода соударений реакции  $pH_2 + NO^* \rightleftharpoons OH_2 + NO^*$  (по оси ординат отложен выход соударений, умноженный на  $10^{12}$ ).

Табл. 11 и рис. 19 содержат результаты для NO. Выход соударений был вычислен из

$$d_{NO} = 2,4 \sqrt{1 + \frac{130}{T}} \text{ \AA}.$$

Для NO<sub>2</sub> реакция изучалась только при 293 и 373°. Константы скорости, отнесенные к чистому NO<sub>2</sub>, равны 12,5 и 13,05 моль<sup>-1</sup> · л · мин<sup>-1</sup>.

Под влиянием парамагнитных ионов происходит превращение рН<sub>2</sub> также и в растворенном состоянии. Опыты с рядом Zn<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup> показывают, что при возра-

ТАБЛИЦА 11

Постоянные скорости реакции  $p\text{H}_2 + \text{NO}^* \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{NO}^*$ 

| $T$ | % $\text{NO}^*$ | $k_1 + k_2$<br>в $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$ | $Z_{k_1 + k_2}$       | $Z_{k_1} (p \rightarrow o)$ | $Z_{k_1} (o \rightarrow p)$ |
|-----|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 143 | 20,8            | 40,6                                                                     | $3,40 \cdot 10^{-12}$ | $2,40 \cdot 10^{-12}$       | $1,00 \cdot 10^{-12}$       |
| 199 | 28,0            | 41,6                                                                     | $3,34 \cdot 10^{-12}$ | $2,46 \cdot 10^{-12}$       | $0,90 \cdot 10^{-12}$       |
| 293 | 34,0            | 34,9                                                                     | $2,59 \cdot 10^{-12}$ | $1,94 \cdot 10^{-12}$       | $0,65 \cdot 10^{-12}$       |
| 373 | 37,4            | 40,0                                                                     | $2,76 \cdot 10^{-12}$ | $2,07 \cdot 10^{-12}$       | $0,69 \cdot 10^{-12}$       |
| 493 | 40,2            | 39,0                                                                     | $2,54 \cdot 10^{-12}$ | $2,54 \cdot 10^{-12}$       | $0,64 \cdot 10^{-12}$       |
| 793 | 43,5            | 49,4                                                                     | $2,75 \cdot 10^{-12}$ | $2,06 \cdot 10^{-12}$       | $0,69 \cdot 10^{-12}$       |

станции парамагнитного момента переход ускоряется \*; количественные опыты до сих пор проведены только для некоторых трехвалентных ионов редких земель.

Во-первых, были проведены опыты с хлоридом неодимия, для которого скорости перехода оказались лежащими в области концентраций от 2,5 до 21,4 миллимоль/л и в точности пропорциональными концентрации, причем временной ход реакции подчинялся экспоненциальной формуле  $u_t = u_0 e^{-(k_1 + k_2)[X]t}$ , как того и следовало ожидать по аналогии с  $\text{O}_2$ . В табл. 12 приведены константы скорости и времени половинного превращения для исследованных ионов.

ТАБЛИЦА 12

Постоянные скорости реакции для  $p\text{H}$ -превращения под действием ионов редкоземельных элементов

| Ион               | Время половинного превращения<br>в мин. при<br>$10^{-3}$ моль/л | $k_1 + k_2$<br>в $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$ | Магнитный<br>момент $\mu^{**}$ | $\frac{k_1 + k_2}{\mu^2}$ |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| $\text{Pr}^{+++}$ | 304                                                             | 2,26                                                                     | 3,62                           | 0,181                     |
| $\text{Nd}^{+++}$ | 290                                                             | 2,37                                                                     | 3,68                           | 0,168                     |
| $\text{Sm}^{+++}$ | 1080                                                            | 0,64                                                                     | $\sim 1,60$                    | 0,250                     |
| $\text{Gd}^{+++}$ | 39,4                                                            | 17,50                                                                    | 7,94                           | 0,276                     |
| $\text{Er}^{+++}$ | 18,0                                                            | 38,20                                                                    | 9,70                           | 0,416                     |
| $\text{Yb}^{+++}$ | 67,5                                                            | 10,20                                                                    | 4,50                           | 0,502                     |

\* Константы скорости реакции до сих пор определены только приближенно, они равны 0, 1,0, 1,3, 3,0, 3,3 и  $5,3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

\*\* В единицах борковского магнетона  $= 9,17 \cdot 10^{-21}$  CGS.

Хотя в газообразном состоянии, под влиянием диамагнитных газов, как, например,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $HJ$ ,  $Fe(CO)_5$  и т. д., не наблюдается, в течение дня при комнатной температуре и при давлении в 300 мм, заметного перехода, все же можно найти ряд диамагнитных растворителей, содержащих Н-атомы, под влиянием которых происходит превращение растворенного  $pH_2$ . Константы скорости этих реакций все приблизительно в  $10^5$  раз меньше, чем, например, наблюдавшиеся в случае растворенного  $O_2$ . Причиной этих переходов следует считать ядерный магнетон протона, который обладает (хотя и очень малым) парамагнитным моментом.

ТАБЛИЦА 13

Время половинного превращения  $pH$  при различных растворителях

| Растворитель                              | Наблюдаемое время половинного превращения в мин. | $k_1 + k_2 = \frac{0,69}{\tau [H]} \text{ л моль}$ |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $H_2O$ . . . . .                          | 134*                                             | $4,64 \cdot 10^{-5}$                               |
| Бензол ( $C_6H_6$ ) . . . . .             | 350                                              | $2,92 \cdot 10^{-5}$                               |
| Анилин ( $C_6H_5NH_2$ ) . . . . .         | 270                                              | $3,32 \cdot 10^{-5}$                               |
| Метилаькоголь ( $CH_3OH$ ) . . . . .      | 230                                              | $3,04 \cdot 10^{-5}$                               |
| Циклогексанол ( $C_6H_{11}OH$ ) . . . . . | 450                                              | $1,36 \cdot 10^{-5}$                               |
| Сероуглерод ( $CS_2$ ) . . . . .          | 1000                                             |                                                    |

Табл. 13 содержит результаты относящихся сюда опытов. Реакция и здесь обнаруживает экспоненциальный ход во времени и протекает бимолекулярно согласно уравнению  $pH_2 + A \rightarrow oH_2 + A$ , где А обозначает молекулу растворяющей среды. Мы видим, что константы скорости, относящиеся к одинаковым [H], имеют одинаковый порядок величины, что говорит за правильность того представления, что переход вызван ядерными магнетонами. В воде переход происходит всего скорее, а в  $CS_2$  он в среднем на один порядок меньше и в этом случае, когда нет ядерных моментов, зависит либо от примесей  $[O_2]$ , либо же от магнитного момента, появляющегося при большом приближении  $pH_2$  и  $CS_2$  в момент удара.

Теоретический расчет парамагнитного перехода  $p \rightarrow o$  был принят Вигнером<sup>79</sup>. Ход его рассуждений таков: Если  $pH_2$ -молекула находится в однородном магнитном поле, то энергия взаимодействия системы магнитное поле +  $pH_2$  не изменится, если обменять декартовы и спиновые координаты обоих ядер.

\* Превращение  $pH_2$ , вызываемое  $H_2O$ , учитывалось при всех опытах с водными растворами.

Если же поле настолько неоднородно, что сила поля заметно меняется на отрезке, равном расстоянию  $R$  между ядрами  $H_2$ , то при этом меняется и энергия системы и мы получаем для матричного элемента энергии взаимодействия ядерных спинов  $\mu_P$  с дипольным полем  $\frac{\mu_A}{r^3}$  парамагнитной частицы:

$$M_{jm, j-1, m} = \frac{3 R \mu_A \mu_P}{r^4} \sqrt{\frac{j^2 - m^2}{(2j+1)(2j-1)}}, \quad (50)$$

$$M_{jm, j+1, m} = \frac{3 R \mu_A \mu_P}{r^4} \sqrt{\frac{(j+1)^2 - m^2}{(2j+1)(2j+3)}}. \quad (51)$$

Вероятность  $|c_{j+1}|^2$  состояния  $j+1$ , получающегося в результате удара  $H_2$  с парамагнитной молекулой, находящейся в ротационном квантовом состоянии  $j$ , дается уравнением:

$$\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial c_{j+1}}{\partial t} = M_{jm, j+1, m} e^{-\frac{i(E_{j+1} - E_j)}{\hbar} t}. \quad (52)$$

Удар при этом заменяется следующим процессом: парамагнитная молекула бесконечно быстро приводится в место, близкое к месту удара, оставляется на этом расстоянии на время, равное среднему времени удара, и затем бесконечно быстро удаляется. В течение времени удара возникновение нового состояния считается описываемым уравнением Шредингера (52).

Решая уравнение (52) и подставляя среднее время взаимодействия  $\frac{a_s}{3v}$  (где  $v$  — относительная скорость и момент удара), возводя в квадрат и деля на  $m$ , получаем приблизительно для вероятности перехода  $p \rightarrow o$  (для малых  $j$ ):

$$W_{j, j+1} = \frac{8\pi^2 J \mu_A^2 \mu_P^2}{9\hbar^2 a_s^6 kT} \cdot \frac{j+1}{2j+1} = W_{01} \frac{j+1}{2j+1}; \quad (53)$$

$$W_{j, j-1} = W_{01} \frac{j}{2j+1}. \quad (54)$$

Если мы имеем дело с переходом  $o \rightarrow p$ , то тогда входит еще множитель  $1/3$ . При переходах, протекающих с поглощением энергии ( $E$ ), необходимо для нахождения выхода соударений умножить вышеприведенную вероятность на  $e^{-\frac{E}{RT}}$ . Численно, при  $T=300^\circ$ ,  $a_s = 1 \text{ \AA}$  и  $\mu_A = 1$  боровскому магнетону,  $W_{01}$  равно  $3 \cdot 10^{-12}$ .

Для сравнения теоретической скорости реакции с опытом необходимо исходить из следующего уравнения реакции:

$$\begin{aligned} -\frac{dp[H_2]}{dt} = & (k_{01} a_0 + (k_{21} + k_{23}) a_2 + (k_{43} + k_{45}) a_4 + \dots - \\ & - (k_{10} + k_{12}) a - (k_{32} + k_{34}) a_3 - \dots) [X], \end{aligned}$$

которое объединяет различные переходы с константами скорости  $k_{1m}$ ,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2 \dots$  — концентрации  $H_2$  в отдельных ротационных состояниях.

Интегрирование этих уравнений, при учете того, что  $a_0$ ,  $a_2$ ,  $a_4 \dots$  и  $a_1$ ,  $a_3 \dots$  находятся друг с другом в термическом равновесии (см. подробнее у Л. Фаркаш и Г. Заксе<sup>32</sup>), дает для констант  $k_1$  и  $k_2$  уравнения (48) выражение:

$$k_1 = \frac{k_{01} + (k_{21} + k_{23})5e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots}{1 + 5e^{-\frac{E_2}{kT}} + 9e^{-\frac{E_4}{kT}} + \dots}$$

$$k_2 = \frac{(k_{10} + k_{12})9e^{-\frac{E_1}{kT}} + (k_{32} + k_{34})21e^{-\frac{E_3}{kT}} + \dots}{9e^{-\frac{E_1}{kT}} + 21e^{-\frac{E_3}{kT}} + \dots}$$

При низких температурах достаточно рассматривать переходы происходящие между тремя термическими состояниями. Подставляя теоретические выражения для  $k_{01}$ ,  $k_{10}$  и  $k_{21}$  (переходы  $0 \rightarrow 1$  и  $1 \rightarrow 2$  эндотермичны и сопровождаются эффектом в 337,2 кал и 674,4 кал), получаем:

$$Z_{k_1+k_2} = \frac{e^{-\frac{337,2}{RT}} W_{10} + \frac{2}{5} W_{01} 5e^{-\frac{1011,6}{RT}}}{1 + 5e^{-\frac{1011,6}{RT}}} +$$

$$+ \frac{\frac{1}{9} W_{01} 9e^{-\frac{337,2}{RT}} + e^{-\frac{674,4}{RT}} \frac{2}{9} W_{01} 9e^{-\frac{337,2}{RT}}}{9e^{-\frac{337,2}{RT}}}. \quad (55)$$

Из (55) подставив  $a_s$ , равное от  $1,0$  до  $3 \cdot 10^{-8}$  см, получаем для  $Z_{k_1+k_2}$  от  $8,8 \cdot 10^{-12}$  до  $1,6 \cdot 10^{-14}$ , тогда как экспериментальное значение равно  $6,8 \cdot 10^{-13}$  (табл. 10, столбец 3). Некоторая неопределенность  $a_s$  объясняется тем, что газкинетическое сечение удара не обязательно должно совпадать с эффективным сечением существенным для парамагнитного превращения. Так как в теоретическую формулу  $a_s$  входит как  $a_s^{-6}$ , а в экспериментальную — для выхода соударений — как  $a_s^{-2}$  (число ударов), а следовательно, в отношении между ними входит  $a_s^4$ , то легко можно соответственным выбором  $a_s$  добиться полного соответствия теории и эксперимента.

Теоретическая температурная зависимость выхода соударений  $Z_{k_1+k_2}$  дается выражением:

$$\frac{1}{T a_s^6} \left[ \frac{e^{-\frac{337,2}{RT}} + 2e^{-\frac{1011,6}{RT}}}{1 + 5e^{-\frac{1011,6}{RT}}} + \frac{1}{9} + 2e^{-\frac{674,4}{RT}} \right], \quad (56)$$

причем температурная зависимость  $a_s$  может быть введена в вычисления с помощью множителя

$$\sqrt{1 + \frac{C_{O_2}}{T}} + \sqrt{1 + \frac{C_{H_2}}{T}},$$

Табл. 14 дает эту теоретическую температурную зависимость; ее ход хорошо совпадает с опытом. Для NO также получают каче-

ТАБЛИЦА 14

Теоретическая зависимость выхода соударений от температуры при парамагнитном рН-превращении

| $T$             | $O_2$                | NO                   |
|-----------------|----------------------|----------------------|
| 77 <sub>3</sub> | $1,9 \cdot 10^{-13}$ | —                    |
| 143             | $5,3 \cdot 10^{-13}$ | $3,5 \cdot 10^{-12}$ |
| 193             | $6,1 \cdot 10^{-13}$ | $3,3 \cdot 10^{-12}$ |
| 293             | $6,8 \cdot 10^{-13}$ | $2,6 \cdot 10^{-12}$ |
| 273             | $7,4 \cdot 10^{-13}$ | $2,5 \cdot 10^{-12}$ |
| 493             | $6,8 \cdot 10^{-13}$ | $2,3 \cdot 10^{-12}$ |

ственное совпадение с опытом, если сделать предположение, что при ударе, сопровождающемся превращением, NO из парамагнитного состояния  ${}^2\Pi_{3/2}$  переходит в диамагнитное  ${}^2\Pi_{1/2}$  \*. Действующая

здесь энергия вызывает то, что в этом случае температурная зависимость выхода соударений в первом приближении дается выражением:

$$\frac{1}{Ta_s^6} \cdot \left( \frac{1 + 2e^{-\frac{1011,6}{RT}}}{1 + 5e^{-\frac{1011,6}{RT}}} + \frac{1}{9} + 2e^{-\frac{320,4}{RT}} \right).$$

Опыты с редкими элементами показывают, кроме влияния  $a_s$ , также и квадратичную зависимость выхода соударений при превращении от действующего момента. Если мы для этого случая образуем  $\frac{k_1 + k_2}{\mu^2}$ , то эта величина растет с увеличением порядкового числа, хотя  $\mu$  при этом и не изменяется монотонно (см. табл. 12, столбец 5). Это может быть объяснено только уменьшением „магнитного расстояния удара“, изменяющегося с возрастанием порядкового числа. То, что „магнитное эффективное поперечное сечение“ моно-

\* Вероятно этим „резонансом“, а не существенным различием радиусов действия объясняется больший выход соударений у NO по сравнению с  $O_2$ .

тонно уменьшается с порядковым числом, находится в качественном соответствии с тем фактом, что радиусы атомов элементов редких земель, определенные другими способами, также уменьшаются в этом направлении. В еще более широких пределах показывают квадратичную зависимость скорости реакции от магнитного момента переходы в растворах под влиянием действия ядерных магнитов. Эти скорости, как экспериментально установлено, приблизительно в  $10^{-5}$  раз меньше скорости при  $\mu = 1$  борзовскому магнетону, в то время как теоретически следовало бы ожидать отношения, равного  $10^{-6}$ . Это незначительное расхождение в этом случае также может быть объяснено разницей в значениях  $a_s$ .

Наконец, нужно упомянуть, что переход  $pH_2$  в  $gH_2$  при столкновении  $pH_2$  с  $oH_2$  или другой молекулой  $pH_2$ , должен происходить также и в газообразной фазе. В последнем случае мы не имеем никакого парамагнитного момента; но тот факт, что при переходе момент появляется, облегчает дело и в этот виртуальный момент делает переход возможным\*. Приближенный подсчет показывает, что время половинного превращения при атмосферном давлении в этих условиях должно достигать нескольких лет, что не противоречит опыту.

д) Превращение жидкого и твердого водорода. Обогащение жидкого водорода  $pH_2$  было замечено еще Бонгеффером и Гартеком\*\*. Кинетика перехода в жидкой и твердой фазе была подробнее изучена Кремером и Поланьи<sup>13</sup>. Рис. 20 и табл. 15 показывают найденный ими временной ход реакции в жидкой и твердой фазе (их результаты для жидкого  $H_2$  хорошо совпадают с данными Бонгеффера и Гартека<sup>4,5</sup>, а также Кеезома<sup>53</sup>). Скорость реакции хорошо выражается формулой

$$\frac{dx}{dt} = -kx^2 \quad (57)$$

(см. столбцы 3 и 5 табл. 14, где  $x$  обозначает концентрацию  $oH_2$  в процентах, а  $t$  выражено в часах). Замечательно, что в твердой фазе константа реакции больше, чем в жидкой, и что при концентрациях ниже 26%  $oH_2$  она заметно уменьшается.

\* То, что реакция  $pH_2 + pH_2 \rightarrow pH_2 + oH_2$  должна происходить, следует из того, что реакция  $pH_2 + oH_2 \rightarrow pH_2 + pH_2$  существует.

\*\* Тепло, выделяющееся при переход, вызывает ускоренное испарение конденсата. Конденсат богатый  $pH_2$  сохраняется поэтому значительно лучше, чем жидкий или твердый  $pH_2$ .

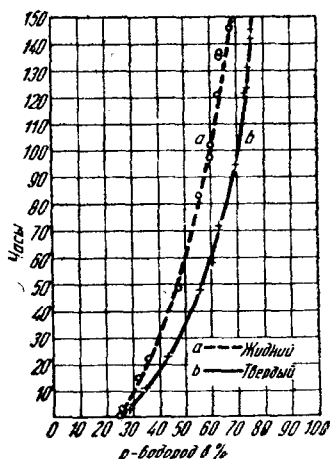


Рис. 20. Временной ход реакции  $pH_2 \rightarrow pH_2$  для жидкого и твердого состояния.

Константа „скорость реакции перехода“ как в твердом ( $4-14^{\circ}\text{K}$ ), так и в жидком ( $14-20^{\circ}\text{K}$ ) состоянии совершенно не зависит от температуры. В качестве механизма реакции, согласно уравнению (57), была принята реакция между двумя ортомолеку-

ТАБЛИЦА 15

Постоянные скорости реакции  $p\text{H}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2$  в жидкой и твердой фазе

| Время | Превращение в |                |             |                |
|-------|---------------|----------------|-------------|----------------|
|       | твердой фазе  |                | жидкой фазе |                |
|       | $x$           | $k \cdot 10^5$ | $x$         | $k \cdot 10^5$ |
| 5     | 69,5          | 20             | 72,3        | 10             |
| 15    | 61,6          | 18             | 67,0        | 11             |
| 25    | 55,2          | 18             | 62,5        | 12             |
| 40    | 47,8          | 20             | 56,5        | 12             |
| 60    | 40,0          | 20             | 50,0        | 12             |
| 80    | 34,2          | 21             | 44,4        | 12             |
| 100   | 30,0          | 20             | 40,0        | 13             |
| 115   | 27,7          | 19             | 37,5        | 12             |
| 125   | 26,5          | 14             | 35,8        | 12             |
| 135   | 25,6          | 12             | 34,3        | 11             |
| 145   | 24,7          | 11             | 32,8        | 13             |

лами, которая приводит к образованию  $2p\text{H}_2$  или  $1p\text{H}_2 + 1o\text{H}_2$ -молекул \*. Однако, кроме реакции обмена химического типа (подобная реакция должна была бы иметь энергию активации в 100 Кал), а также и кроме немеханического обмена протонов в рассматриваемых  $\text{H}_2$ -молекулах (туннель-эффект; вероятность перехода ввиду неблагоприятной конфигурации очень мала), переход будет вызван в основном силами, которые начнут действовать при близком соприкосновении молекул. Если предположить, что  $o\text{H}_2$ -молекулы участвуют в реакции и учесть, что скорость реакции не зависит от температуры, то становится очень вероятным, что мы здесь имеем дело с магнитным переходом под влиянием ядерного магнетона, как это, например, имеет место при комнатной температуре у  $p\text{H}_2$ , растворенного в  $\text{H}_2\text{O}$ , когда переход вызывается магнитными моментами протонов.

„Усыпление“ реакции при значительной концентрации  $o\text{H}_2$  зависит вероятно от того, что отдельные, находящиеся в решетке  $o\text{H}_2$ -молекулы в результате значительной скорости перемены места

\* Две  $o\text{H}_2$ -молекулы с ядерными моментами  $1 + 1$  (возможны три значения  $1, 0, -1$ ) могут при сохранении ядерной мультиплетности давать 9 состояний:  $(+2, +1, 0, -1, -2)$ ,  $(1, 0, -1)$  и  $(0)$ , из которых первая группа чисел обозначает  $2o\text{H}_2$ -молекулы (т. е. в этом случае реакция не произошла, вероятность  $5/9$ ), вторая —  $1o\text{H}_2 + 1p\text{H}_2$  (вероятность  $3/9$ ) и третья —  $1p\text{H}_2 + 1p\text{H}_2$  (вероятность  $1/9$ ).

не находят в своем соседстве партнеров по реакциям (см. по этому поводу доклад Фр. Кремера). Это подтверждается тем, что превращение начинается вновь с прежней скоростью, когда твердый  $H_2$  расплавляют.

## 2. Гетерогенный катализ перехода

Гетерогенный катализ процесса установления равновесия между концентрациями  $pH_2$  и  $oH_2$  был открыт Бонгеффером и Гартеком<sup>4,5</sup>. Это явление может протекать как при высоких, так и при низких температурах и может быть вызвано различными веществами. Такими катализаторами могут служить активный уголь, платиновая чернь, порошки различных металлов, окислы металлов и т. п. При этом каталитическая активность естественно зависит от состояния поверхности\*. Если за меру каталитической активности мы примем количество  $H_2$ , превращенное данным катализатором за 1 сек, то величина  $A$ , определенная подобным образом, обнаруживает очень своеобразную зависимость от температуры.

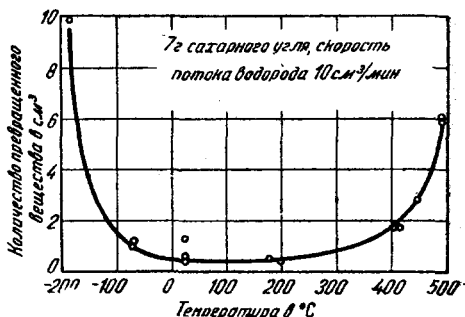


Рис. 21. Температурная зависимость активности сахарного угля.

При низких температурах  $A$  имеет отрицательный температурный коэффициент, при высоких же — положительный. Рис. 21 изображает типичный ход кривой скорости превращения под влиянием активного угля. Весьма похожи кривые для порошков  $Cu$  и  $NaCl$ , хотя в некоторых случаях отрицательный температурный коэффициент выражен не столь резко (см. Бонгеффер и А. Фаркаш<sup>8,9</sup>, Бонгеффер, А. Фаркаш и Руммель<sup>10</sup>).

Наблюдаемая температурная зависимость скорости реакции  $A$  показывает известное сходство с температурной зависимостью сорбции  $H_2$ , наблюдаемой для различных адсорбентов\*\*, когда поглощение  $H_2$  в некотором определенном интервале температур при повышении температуры сначала уменьшается, а затем, при даль-

\* При высоких давлениях установление равновесия, наблюдавшееся в стеклянном или в металлическом сосуде, в области температур от  $-190$  до  $20^\circ C$  (Бонгеффер и Гартек<sup>4,5</sup>, Эйкен и Гиллер<sup>20</sup>) также протекает как гетерогенная реакция (Фаркаш и Бонгеффер<sup>20</sup>). Время половинного превращения достигает 1—14 дней в зависимости от температуры и давления, но очень плохо воспроизводимо. Возможно, однако, также и то, что следы  $O_2$  с помощью парамагнитного катализа влияют на переход (см. главу IV, 1с).

\*\* Адсорбция газов твердыми веществами. Общая дискуссия, состоявшаяся в Фарадеевском обществе, Trans. Far. Soc. 28, 1932.

нейшем повышении, снова увеличивается. Это поведение было объяснено Тэйлором<sup>71</sup> с помощью допущения двух родов адсорбции: один род — это ван-дер-ваальсовская адсорбция, имеющая (большую) независимую от температуры скорость и при которой с повышением температуры количество адсорбированного вещества уменьшается; другой род адсорбции протекает как химическая реакция, имеет определенную теплоту актива-

ТАБЛИЦА 16  
Уголь из сахара;  $T = -183^\circ\text{C}$

| Давление<br>в мм | $\tau_1 = \frac{\tau_1}{2}$<br>Время половинного превращения в сек | $k = \frac{0,69}{\tau_1 \cdot 2}$ |
|------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 7                | 1 140                                                              | $6,05 \cdot 10^{-4}$              |
| 60               | 1 200                                                              | $5,75 \cdot 10^{-4}$              |
| 102              | 1 170                                                              | $5,90 \cdot 10^{-4}$              |
| 170              | 1 260                                                              | $5,48 \cdot 10^{-4}$              |
| 760              | 1 200                                                              | $5,75 \cdot 10^{-4}$              |

ТАБЛИЦА 17  
Уголь из скорлупы кокосового ореха (беззольный). Давление 760 мм

| $T$ в $^\circ\text{C}$ | $\tau_1$ в сек.<br>$\frac{\tau_1}{2}$ | $k = \frac{0,69}{\tau_1 \cdot 2}$ * | $k_1$<br>$o \rightarrow p$ | $k_2$<br>$p \rightarrow o$ |
|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 106                    | 1260                                  | $5,48 \cdot 10^{-4}$                | $2,00 \cdot 10^{-4}$       | $3,48 \cdot 10^{-4}$       |
| 90                     | 1200                                  | $5,75 \cdot 10^{-4}$                | $2,48 \cdot 10^{-4}$       | $3,27 \cdot 10^{-4}$       |
| 62                     | 1140                                  | $6,05 \cdot 10^{-4}$                | $3,71 \cdot 10^{-4}$       | $2,34 \cdot 10^{-4}$       |

ции (активированная адсорбция) и проявляется только тогда, когда благодаря повышению температуры ее скорость достигает заметной величины, чем и объясняется новое возрастание адсорбции \*\*.

В дальнейшем будет показано, что отмеченное подобие температурной зависимости поглощения  $\text{H}_2$ , с одной стороны, и скорости перехода, с другой, вызывается тем, что при этих двух родах адсорбции имеют место два различных независи-

\* Так как равновесие между  $p\text{H}_2$  и  $o\text{H}_2$  изменяется с температурой, то изменяется также и константа скорости отдельных реакций  $p \rightarrow o$  и  $o \rightarrow p$ .

\*\* При этом роде адсорбции измеренные „изотермы адсорбции“ не выражают никакого равновесного состояния.

мых друг от друга механизма реакции перехода. Оба эти механизма были исследованы порознь и будут обозначаться нами как низко- и высокотемпературный механизм.

а) Низкотемпературный механизм. Низкотемпературный механизм лучше всего изучен на активном угле (К. Р. Бонгеффер, А. Фаркаш и К. В. Руммель<sup>10</sup>, Бонгеффер и Руммель<sup>11</sup>, Руммель<sup>64</sup>). Заранее ясно, что определенная выше активность  $A$  должна зависеть от двух факторов: во-первых, от концентрации  $H_2$  в адсорбированном слое, а во-вторых, от константы скорости реакции, протекающей на границе фаз. Из этих двух факторов первый, как известно, имеет

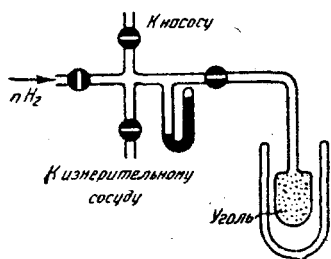


Рис. 22. Прибор для измерения перехода  $pH_2$  в адсорбированном состоянии.

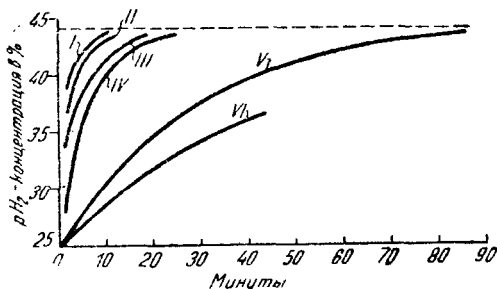


Рис. 23. Катализ перехода на различных сортах угля.

отрицательный температурный коэффициент (количество адсорбированного вещества с температурой падает). Для исследования второго фактора активный уголь особенно удобен, так как в силу его большой адсорбционной способности возможно время от времени, для исследования хода реакции на границе фаз, брать пробы без того, чтобы существенно изменить концентрацию в адсорбционном слое. Прибор для исследований такого рода схематически изображен на рис. 22.

Различные сорта угля катализируют с различной скоростью. На рис. 23 изображен временной ход установления равновесия при  $88^\circ K$  для шести различных препаратов угля. Остальные опыты, были проделаны со свободными от золы сортами V и VI.

Временной ход следует экспоненциальному закону  $u_t = u_0 e^{-kt}$  (здесь  $k$ , как и в случае термического превращения, представляет собой сумму констант скоростей прямой и обратной реакции).

Опыты показывают (см. табл. 16 и 17), что константа скорости реакции  $k$  не зависит от давления (реакция первого порядка) и от температуры. Из независимости  $k$  от температуры вытекает, что уменьшение активности с увеличением температуры объясняется только уменьшением концентрации  $H_2$  в адсорбционном слое. Скорость реакции

при постоянных условиях хорошо воспроизводима, но она уменьшается при обработке угля  $H_2$  или  $O_2$  при высокой температуре. Наоборот, адсорбция  $O_2$  при  $-185^\circ C$  вызывает увеличение  $k$  иногда до десятикратной величины,

Этот последний эффект вместе с независимостью от температуры и первый порядок реакции относительно  $H_2$  делают вероятным предположение, что превращение адсорбированных молекул  $H_2$  вызывается магнитными силами подкладки, так же как это происходит в гомогенной фазе под влиянием  $O_2$  и других парамагнитных веществ (глава IV, 1с). Магнитные силы преимущественно зависят от атомов углерода с выступающими свободными валентностями. Адсорбированный при низких температурах  $O_2$  адсорбирован молекулярно, и его ускоряющее действие следует приписать его парамагнитному моменту. При

ТАБЛИЦА 18

$pH$ -превращение на Pt при давлении в 30 мм

| $T$ в $^\circ C$ | $\tau_{\frac{1}{2}}$ в сек. | $k = \frac{0,69^*}{\tau_{\frac{1}{2}}}$ |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| 100              | 420                         | $1,64 \cdot 10^{-3}$                    |
| 120              | 126                         | $5,47 \cdot 10^{-3}$                    |
| 140              | 48                          | $1,44 \cdot 10^{-2}$                    |
| 170              | 18                          | $3,83 \cdot 10^{-2}$                    |
| 210              | 8                           | $7,63 \cdot 10^{-2}$                    |
| 245              | 5                           | $1,38 \cdot 10^{-1}$                    |

ТАБЛИЦА 19

$pH$ -превращение на W при давлении в 50 мм

| $T$ в $^\circ C$ | $\tau_{\frac{1}{2}}$ в сек. | $k = \frac{0,69^*}{\tau_{\frac{1}{2}}}$ |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| 110              | 920                         | $7,50 \cdot 10^{-4}$                    |
| 100              | 340                         | $2,03 \cdot 10^{-3}$                    |
| 75               | 59                          | $1,17 \cdot 10^{-2}$                    |
| 50               | 24                          | $2,87 \cdot 10^{-2}$                    |
| 25               | 15                          | $4,60 \cdot 10^{-2}$                    |
| 0                | 8                           | $7,63 \cdot 10^{-2}$                    |

воздействии  $O_2$  при высоких температурах он связывается химически с углем, и замедление реакции объясняется в этом случае, вероятно, насыщением свободных  $C$ -валентностей.

Таким образом механизм перехода при низких температурах заключается, повидимому, в том, что  $H_2$  сначала молекулярно адсорбируется, а затем в адсорбированной фазе под влиянием магнитных сил\*\*, не приходя в соприкосновение с другой молекулой  $H_2$ , через некоторое определенное и независимое от температуры время „выдержки“ происходит переход.

б) Высокотемпературный механизм. Высокотемпературный механизм исследовался на различных материалах, как-то: на металлах (в виде проволоки и порошка), солях и металлических

\* Временной ход реакции и здесь подчиняется экспоненциальному закону  $u_t = u_0 e^{-kt}$ .

\*\* Недавно Тейлор и Даймонд показали, что гетерогенное превращение  $pH_2 \rightleftharpoons oH_2$  при низких температурах на парамагнитных адсорбентах (окислы редких земель) происходит с гораздо более значительной скоростью.

окислах. В то время как активность катализаторов при низкотемпературном механизме мало меняется от увеличения количества адсорбированного газа и от других причин, при высоких темпера-

ТАБЛИЦА 20

$p\text{H}$ -превращение на  $\text{NaCl}$ . Объем газа 50  $\text{см}^3$ ; давление, — 0,02 мм; 2 г вещества

| $T$ в $^{\circ}\text{C}$ | $\tau_{\frac{1}{2}}$ в сек. | $k = \frac{0,69^*}{\tau_{\frac{1}{2}}}$ | $T$ в $^{\circ}\text{C}$ | $\tau_{\frac{1}{2}}$ в сек. | $k = \frac{0,69^*}{\tau_{\frac{1}{2}}}$ |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| — 183                    | 108 000                     | $6,39 \cdot 10^{-5}$                    | 205                      | 348                         | $1,98 \cdot 10^{-3}$                    |
| — 80                     | 36 000                      | $1,92 \cdot 10^{-5}$                    | 246                      | 192                         | $3,59 \cdot 10^{-3}$                    |
| — 120                    | 50 000                      |                                         | 300                      | 66                          | $1,04 \cdot 10^{-2}$                    |
| — 146                    | 1 000                       | $6,57 \cdot 10^{-4}$                    | 340                      | 42                          | $1,64 \cdot 10^{-2}$                    |

турах, наоборот, реакция уже от очень незначительных примесей некоторых веществ ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , жиры и т. п.) оказывается „отравленной“, причем активность понижается на целые порядки величины. Прибор для опытов с порошкообразными катализаторами в этом

ТАБЛИЦА 21

Катализ с помощью окислов при давлении в 200 мм  
(по Тейлору и Шерману <sup>72</sup>)

| Катализатор                              |        | $T$<br>$^{\circ}\text{K}$ | Продол-<br>жительность<br>контакта<br>в мин. | %<br>перехода |
|------------------------------------------|--------|---------------------------|----------------------------------------------|---------------|
| $\text{ZnO}$                             | 15 г } | 298                       | 15                                           | 1,4           |
|                                          |        | 373                       | 15                                           | 79,5          |
| $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ | 10 г } | 298                       | 15                                           | 100           |
| $\text{CdO}$                             | 45 г } | 373                       | 15                                           | 0             |
| $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ | 15 г } | 273                       | 5                                            | 17            |
|                                          |        | 285                       | 5                                            | 68            |
| $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ | 45 г } | 373                       | 5                                            | 55            |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                  | 10 г } | 674                       | 15                                           | 14            |

случае тот же, что и для опытов с углем\*\*. При исследовании превращения  $p\text{H}_2$  на металлических проволоках они помещались в сосуд, подобный электронной лампе, и могли быть нагреваемы электрическим током. В этом случае могли быть сравнены друг с другом каталитические активности различных металлов (при одинаковых катализирующих поверхностях).

\* Первые три числа указывают отрицательные температурные коэффициенты.

\*\* Само собой понятно, что как начальный газ используется газ богатый  $p\text{H}_2$  (от 45 до 46%  $p\text{H}_3$ ).

Эти опыты показали, что Pt, W (см. 8), Ni и Fe (см. 28) хорошо катализируют переход; наоборот, Cd, Ag, Au (см. 9) до температуры 500—600°C почти совершенно не активны. В табл. 18 и 19 приведены температурные зависимости для Pt и W. Объем сосуда достигал приблизительно 1 л, поверхность проволоки  $1/2 \text{ см}^2$ .

Для NaCl и для окислов были получены следующие температурные зависимости (табл. 20 и 21). Из зависимости времени половинного превращения от давления, пользуясь уже известным соотношением  $\tau_{1/2} \cdot \text{давление}^{\text{порядок} - 1} = \text{const}$  получаем кажущийся порядок \* около 0,3—1 в зависимости от температуры, области давлений и катализатора (см. табл. 22 и 23).

ТАБЛИЦА 22

Зависимость скорости рН-превращения — на вольфрамовой проволоке — от давления, при 100°C

| Давление<br>в мм | $\tau_{1/2}$ |
|------------------|--------------|
| 25               | 150          |
| 50               | 240          |
| 100              | 510          |
| 200              | 720          |
| 400              | 1100         |
| Порядок 0,3      |              |

ТАБЛИЦА 23

Зависимость скорости рН-превращения — на никелевой трубке — от давления, при 12°C

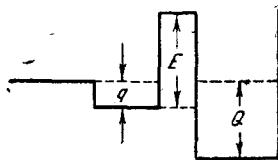
| Давление<br>в мм | $\tau_{1/2}$ |
|------------------|--------------|
| 0,004            | 138          |
| 0,04             | 294          |
| 0,44             | 780          |
| 4,5              | 1980         |
| Порядок 0,6      |              |

Найденный порядок говорит за то, что при высоких температурах переход полностью происходит в адсорбированном слое и что не происходит реакции между адсорбированными и поступающими на поверхность адсорбента молекулами, так как в этом случае кажущийся порядок был бы больше 1. То обстоятельство, что высокотемпературный механизм проявляется в такой температурной области, в которой заметна также и активированная адсорбция, впервые обнаруженная Тейлором<sup>71, 72, 73</sup>, делает вероятным следующее толкование процессов: при ударе молекулы о катализатор она либо бывает отражена, либо происходит ван-дер-ваальсовская адсорбция. Адсорбированная молекула или испаряется через сравнительно небольшой промежуток

\* Кажущийся порядок гетерогенной реакции дает зависимость скорости реакции от давления газа, тогда как истинный порядок дает число молекул, участвующих в реакции в адсорбированном слое. Объяснение высокотемпературного катализа затрудняется также и тем, что зависимость концентрации в адсорбционном слое для этих катализаторов неизвестна в виде, допускающем применения.

ток времени или после поглощения определенной теплоты активации переходит в активированное адсорбированное состояние. В этом активированном адсорбированном состоянии связь атомов настолько нарушена, что уже нельзя больше различить *p*- и *o*-молекулы. Таким образом активированная (атомарная) адсорбция приводит непосредственно к переходу. Наоборот, при кратковременной адсорбции первого рода переход не успевает произойти до отражения. Причиной зависимости скорости реакции от температуры является, таким образом, наличие теплоты активации в том роде адсорбции, который приводит к превращению.

Оба механизма реакции (высокотемпературный и низкотемпературный) иллюстрируются схемой, приведенной на рис. 24.



## V. ПРИМЕНЕНИЯ

### 1. Измерение концентрации Н-атомов

Реакция обмена  $\text{H} + p\text{H}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{H}$  может быть применена для обнаружения и для измерения концентрации Н-атомов в смеси реагирующих газов, при условии, что  $p\text{H}_2$  может быть прибавлен к реагирующим веществам, не нарушая хода реакции. Наличие Н-атомов будет указываться разрушением  $p\text{H}_2$ , тогда как для концентрационных измерений можно воспользоваться уменьшением концентрации  $p\text{H}_2$  при определенных температурных условиях.

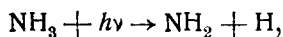


Рис. 24. Схема высоко и низкотемпературного катализа:  $q$  — теплота ван-дер-ваальсовой адсорбции,  $E$  — теплота активации при активированной ван-дер-ваальсовой адсорбции,  $Q$  — теплоте адсорбции при ван-дер-ваальсовой активированной адсорбции.

В случае фотохимической реакции хлор — водород, выделение Н-атомов было установлено Гейбом и Гартеком<sup>36</sup> с помощью следующего метода: в колбе, наполненной  $p\text{H}_2$  до давления в несколько сот миллиметров, через капилляр медленно вводился при встряхивании и интенсивном освещении хлор, так что стационарная концентрация хлора внутри колбы была крайне мала. Прошедший в сосуд хлор разлагался светом на атомы, а эти последние реагировали согласно уравнению  $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ . Н-атомы, которые ввиду очень малой концентрации  $\text{Cl}_2$  только в редких случаях могли реагировать по схеме  $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$ , переводили  $p\text{H}_2$  в  $g\text{H}_2^*$ .

\* Так как выход соударений реакции  $\text{H} + p\text{H}_2 \rightleftharpoons o\text{H}_2 + \text{H}$  при комнатной температуре достигает приблизительно  $3 \cdot 10^{-7}$ , выход соударений реак-

Из уменьшения концентрации  $pH_2$  со временем мы получаем стационарную концентрацию Н-атомов, согласно формуле  $2,3 \lg \frac{u_0}{u_t} = k [H] t$ ; если  $t$  выражено в секундах  $[H]$  в мм Hg, то при  $20^\circ k = 8$ . В указанных условиях опыта концентрация Н-атомов составляет  $1-5 \cdot 10^{-5}$  мм. Тем же методом Л. Фаркаш и П. Гартек<sup>33</sup> изучали концентрацию Н-атомов, выделяющихся при фотохимическом распаде  $NH_3$ , так как это позволяет получить важные данные о кинетике этой реакции. Определение концентрации Н-атомов здесь возможно потому, что примесь  $pH_2$  не оказывает влияния на квантовый выход и кинетику распада  $NH_3$ . Наиболее важными следствиями, полученными при этом, являются, во-первых, установление того, что фотохимическая реакция протекает по схеме



а во-вторых, что выделяющиеся при этом Н-атомы уничтожаются не в тройном ударе, а в бимолекулярной реакции, протекающей с большим выходом соударений. Простейшей реакцией такого рода является



Получающаяся в рассматриваемой реакции концентрация Н-атомов довольно значительна и при адсорбированном количестве света в  $3 \cdot 10^{14}$  квант/см<sup>2</sup> сек. достигает  $5 \cdot 10^{-5}$  мм Hg.

Из температурной зависимости перехода  $pH_2$  в присутствии  $NH_3$  получается теплота активации в 7000 кал, что находится в согласии с результатами Гейба и Гартека<sup>35</sup>, а также А. Фаркаша<sup>27</sup>. Это является признаком того, что реакции, при которых уничтожаются Н-атомы, в основном протекают без теплоты активации, что совпадает также и с температурной зависимостью распада  $NH_3$ .

## 2. Обмен энергии на пограничной поверхности металл— $H_2$ .

В отношении обмена энергии на пограничной поверхности металл— $H_2$  применение  $pH_2$  также дает важные результаты. При исследовании катализа  $pH_2$  нагретыми электрическим током металлическими проволоками оказывается, что расход тепла у активных проволок выше известной температуры значительно больше, чем у неактивных (Бонгеффер и А. Фаркаш<sup>8</sup>). На рис. 25 изображено поведение различных платиновых проволок [очень близки к этому результаты для вольфрама (А. Фаркаш<sup>28</sup>, Бонгеффер и А. Фаркаш<sup>9</sup>), что было также установлено Лэнгмюром и Блджетом<sup>2</sup>]. Сравнение

ции  $H + Cl_2 = HCl + Cl$  приблизительно  $10^{-2}$  (Bodenstein, Trans. Farad. Soc. 123, 413, 1913), то при реакции хлор—водород выделяющиеся Н-атомы нормально не вызывают заметного перехода  $pH_2$ . В работе Ф. Габера и Ф. Оппенгеймера<sup>42</sup> этот метод был применен для определения содержания Н-атомов в токе активного водорода.

с температурной зависимостью скорости перехода  $pH_2$  в  $nH_2$  показывает, что этот эффект — различие в тепловом обмене — сказывается тогда, когда число превратившихся молекул сравнимо с наличным числом молекул. Так как переход  $pH_2$  при этой температуре зависит от активированной адсорбции, а при этом, наверное, происходит полный обмен энергии (аккомодация), то меньшая отдача тепла неактивными проволоками объясняется отсутствием этого процесса.

При температурах ниже  $300^\circ C$  обмен тепла происходит, главным образом, путем отражений. В этой температурной области отдача тепла на активных и неактивных проволоках отличается очень мало, хотя коэффициент аккомодации \* процесса отражения для активных и неактивных проволок, естественно, не должен быть в точности одинаков.

Сравнение коэффициентов аккомодации  $pH_2$  и  $oH_2$  при низких температурах дает дальнейшие возможности для изучения рассматриваемого обмена энергии. Согласно опытам Роуля и Бонгеффера<sup>63</sup>,  $pH_2$  имеет коэффи-

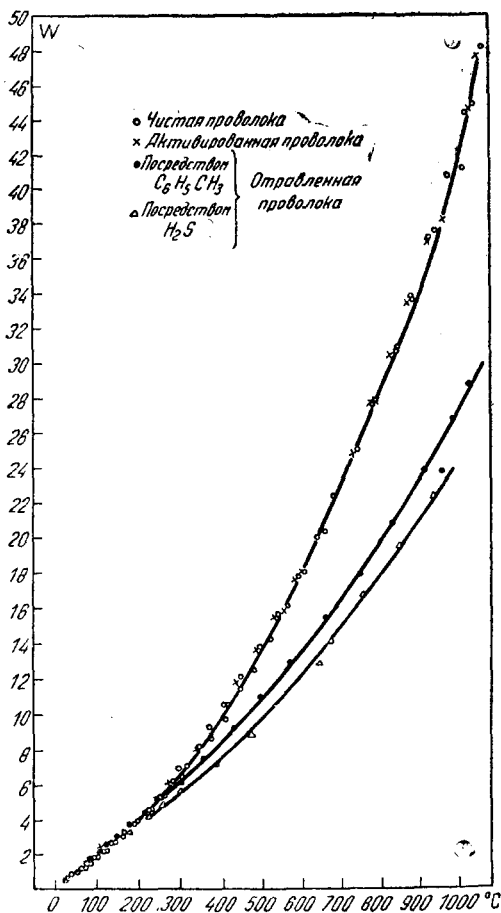


Рис. 25. Зависимость отдачи тепла от температуры для различных проволок.

\* Коэффициент аккомодации  $a$ , введенный Кнудсеном (Ann. Phys. 34, 593, 1931) дается выражением  $a = \frac{T_g - T_g'}{T_g - T_f}$ , где  $T_g$ ,  $T_f$  и  $T_g'$  — температура падающей молекулы, твердой подкладки и молекулы, соответственно задержавшейся на поверхности. Он может быть вычислен по отдаче тепла ( $W$ ) проволоки, нагреваемой электрическим током; так например для малых давлений имеем  $a = \frac{W}{nc \Delta T}$ , где  $n$  — число молей газа, поступающих в каждую секунду на поверхность проволоки,  $c$  — молекулярная теплоемкость, а  $\Delta T$  — разность температур проволоки и стенки сосуда.

коэффициент аккомодации приблизительно на 10% больший, чем  $nH_2$  (рис. 26). Это соотношение объясняется разницей коэффициентов аккомодации трансляционной и ротационной энергии. При рассмотрении соотношения ротационной и трансляционной энергии в общем балансе энергии, перенесенной  $pH_2$  и  $nH_2$ , отдельные коэффициенты аккомодации дают:

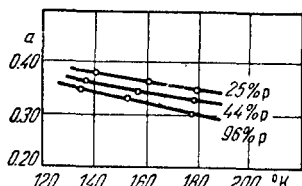


Рис. 26. Коэффициент аккомодации  $H_2$  с различным содержанием  $pH_2$ .

$$140^\circ K \quad a_{\text{трансл}} = 0,43 \quad a_{\text{рот}} = 0,26$$

$$170^\circ K \quad a_{\text{трансл}} = 0,44 \quad a_{\text{рот}} = 0,18$$

Эти результаты говорят за то, что и в этой области температур аккомодация в основном вызывается процессами отражения, так как при одной адсорбции обе формы энергии обменивались бы, наверное, с одинаковой вероятностью.

### 3. Определение коэффициентов самодиффузии $H_2$

Коэффициент самодиффузии  $H_2$ , который обычно косвенно вычисляется по диффузионным константам трех диффундирующих пар, согласно П. Гартеку и В. Шмидту<sup>45</sup>, может быть точно определен путем исследования диффузии  $pH_2$  в  $nH_2$ . Это имеет то значение, что при этом получается возможность определить, исходя из кинетического выражения  $D = f \frac{\eta}{\rho}$  (где  $\eta$  — коэффициент вязкости, а  $\rho$  — плотность), численный фактор  $f$ , зависящий от законов действия сил между молекулами (теоретически при законе действия сил:  $kr^{-s}$  для упругих шаров при  $s = \infty$   $f = 1,2$ , при  $s = 5$   $f = 1,55$ ).

ТАБЛИЦА 24

Постоянная диффузии  $H$  при различных температурах

| Метод                   | $T$  | $D$                 | $f$       |
|-------------------------|------|---------------------|-----------|
| Косвенный . . . . .     | 273  | 1,26 — 1,34         | 1,34—1,43 |
| Трубка . . . . .        | 273  | $1,28_5 \pm 0,0025$ | 1,37      |
| Обратная диффузия . . . | 273  | 1,28 (градуировка)  | 1,37      |
|                         | 85   | 0,172               | 1,32      |
|                         | 20,4 | 0,00816             | 1,28      |

Коэффициент самодиффузии был определен двумя методами. Во-первых, при  $20^\circ C$  две в точности одинаковые разделенные кранами трубки наполнялись  $pH_2$  и  $nH_2$  и соединялись друг с другом путем открытия крана. Затем через определенное время производились измерения концентрации. Во втором случае был применен

редукционный метод Герца\*, заключающийся в том, что к потоку одного какого-либо газа примешивался другой газ и вызываемые этой примесью изменения концентраций измерялись в каком-либо определенном месте потока. Этот метод, в силу неточного задания пограничных условий, не дает столь точных результатов, как первый, зато допускает исследование в широком интервале температур. В табл. 24 приведены полученные при этом результаты; при  $T = 273^\circ$  и  $f = 1,37$   $s = 15$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Beutler, Z. Physik. **50**, 581, 1928.
2. K. B. Blodgett u. J. Langmuir, Phys. Rev. **40**, 78, 1932.
3. K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Naturwiss. **17**, 182, 1929.
4. K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Sitz. Preuss. Akad. Wiss., Berlin. **103**, 1929.
5. K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Z. physik. Chem. (B) **4**, 113, 1929.
6. K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, ebenda (B) **5**, 292, 1929.
7. K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Z. Elektrochem. **35**, 621, 1929.
8. K. F. Bonhoeffer u. A. Farkas, Z. physik. Chem. (B) **12**, 231, 1921.
9. K. F. Bonhoeffer u. A. Farkas, Trans. Farad. Soc., **28**, 242 u. 561, 1932.
10. K. F. Bonhoeffer, A. Farkas u. K. W. Rummel, Z. physik. Chem. (B) **21**, 225, 1933.
11. K. F. Bonhoeffer u. K. W. Rummel, Z. d. Kälteind., в печати.
12. K. Clusius u. K. Hiller, Z. physik. Chem. (B) **4**, 158, 1929.
13. E. Cremer u. M. Polanyi, ebenda (B) **21**, 459, 1933.
14. C. Cuthbertson u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc., Lond. **139**, 517, 1933.
15. S. Däumichen, Z. Physik. **62**, 414, 1930.
16. P. M. Dennison, Proc. Roy. Soc., Lond. **115**, 483, 1927.
17. C. v. Elbe u. F. Simon, Z. physik. Chem. (B) **6**, 79, 1930.
- 17a. E. Estermann, R. Frisch u. O. Stern, Nature **132**, 169, 1933.
- 17b. E. Estermann u. O. Stern, Z. Physik. **85**, 17, 1933.
18. E. Eucken, Sitz. Preuss. Akad. Wiss., Berlin **41**, 1912.
19. A. Eucken, Naturwiss. **17**, 182, 1929.
20. A. Eucken u. K. Hiller, Z. physik. Chem. (B) **4**, 142, 1929.
21. A. Eucken u. K. Hiller, Z. Physik **30**, 818, 1929.
22. A. Eucken u. K. Hiller, ebenda **31**, 316, 1930.
23. H. Eyring u. M. Polanyi, Naturwiss. **18**, 914, 1930.
24. H. Eyring u. M. Polanyi, Z. physik. Chem. (B) **12**, 279, 1931.
25. E. Fajans u. A. Farkas, еще не опубликованная работа.
26. A. Farkas, Z. Elektrochem. **36**, 782, 1930.
27. A. Farkas, Z. physik. Chem. (B) **10**, 419, 1930.
28. A. Farkas, ebenda (B) **371**, 1931.
29. A. Farkas u. K. F. Bonhoeffer, ebenda, Bodenstein-Festband 1931.
30. A. Farkas, ebenda (B) **23**, 1933, в печати.
31. L. Farkas u. H. Sachse, Sitz. Preuss. Akad. Wiss., Berlin **268**, 1933.
32. L. Farkas u. H. Sachse, Z. physik. Chem. (B) **23**, 1933, в печати.
33. L. Farkas u. F. Harteck, ebenda (B), в печати.

\* P. Herz, Z. Physik. **19**, 35, 1923.

- 33a. L. Farkas u. H. Sachse, Z. physik. Chem. (B) 23, в печати.  
34. R. Frisch u. O. Stern, Leipzig, Vorträge 1933.  
34a. R. Frisch u. O. Stern, Z. Physik. 85, 4, 1933.  
35. K. N. Geib u. P. Harteck, Z. physik. Chem. Bodenstein-Fesband S. 849, 1931.  
36. K. H. Geib u. P. Harteck, ebenda (B) 15, 116, 1931.  
37. W. F. Giauque a. H. L. Johnston, J. Amer. chem. Soc. 50, 3221, 1928.  
38. W. F. Giauque a. H. L. Johnston, Phys. Rev. 36, 1930.  
39. W. F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc. 52, 4808, 1930.  
40. W. F. Giauque, ebenda 52, 4816, 1930.  
41. G. E. Gibson u. W. Heitler, Z. Physik. 49, 456, 1928.  
42. F. Haber u. F. Oppenheimer, Z. physik. Chem. (B) 16, 443, 1932.  
43. H. Hall u. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev., 35, 132, 1930.  
44. R. W. Harkness a. W. E. Deming, J. Am. chem. Soc. 54, 2850, 1932.  
45. P. Harteck u. H. W. Schmidt, Z. physik. Chem. (B) 21, 447, 1933.  
46. W. Heisenberg, Z. Physik. 38, 41, 1926.  
47. W. Heisenberg, ebenda 41, 239, 1927.  
48. W. Heitler u. G. Herzberg, Naturwiss. 17, 673, 1920.  
49. T. Hori, Z. Physik. 44, 834, 1927.  
50. F. Hund, ebenda 42, 93, 1927.  
51. W. Kapuczinski a. I. G. Eymers, Proc. Roy. Soc., Lond. 112, 58, 1928.  
52. W. H. Keesom, A. Bijl u. van der Horst, Königl. Akad. Wiss., Amsterd. 34, 1223, 1932.  
53. J. C. Mac Lennan a. J. H. Mac Leod, Nature, Lond. 123, 160, 1929.  
54. F. London, Sommerfeld-Festschrift, S. 104, Leipz. S. Hirzel 1929.  
55. Ludloff, Z. Physik 31, 362, 1930.  
56. R. Mecke, ebenda 25, 579, 1924.  
57. R. Mecke, Z. Physik. 31, 709, 1925.  
58. W. Meissner u. K. Steiner, ebenda 79, 601, 1932.  
59. L. Pauling, Phys. Rev. 36, 473, 1930.  
60. H. Pelzer u. E. Wigner, Z. physik. Chem. (B) 15, 445, 1932.  
61. M. Polanyi, Atomic Reactions, London 1932.  
62. R. Rasetti, Proc. Mat. Akad. Amer. 15, 515, 1929.  
63. H. H. Rowley u. K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. (B) 21, 84, 1933.  
64. K. W. Rummel, Diss., Frankfurt 1933.  
65. H. Senftleben, Z. physik. Chem. (B) 4, 169, 1929.  
66. F. Simon, Z. Physik. 15, 307, 1923.  
67. F. Simon u. Lange, ebenda 15, 312, 1923.  
68. F. Simon, K. Mendelssohn u. M. Ruhemann, Naturwiss. 18, 34, 1930.  
69. F. Simon, K. Mendelssohn u. M. Ruhemann, Z. physik. Chem. (B) 15, 121, 1931.  
70. F. Simon, Erg. exakt, Naturwiss. 9, 1930.  
71. H. S. Taylor, J. Amer. Soc., 53, 578, 1931.  
72. H. S. Taylor a. A. Sherman, ebenda, 53, 1914, 1931.  
73. H. S. Taylor a. A. Sherman, Trans. Farad. Soc. 28, 247, 1932.  
73a. H. S. Taylor u. H. Diamond, J. Amer. chem. Soc. 55, 2614, 1933.  
74. E. Wigner u. E. E. Witmer, Z. Physik 51, 859, 1928.  
75. E. Wigner, Z. physik. Chem. (B) 4, 126, 1920.  
76. E. Wigner, Ungar. Akad., в печати.  
77. E. Wigner, Nachr. Göttinger Ges., 1927, S. 375.  
78. E. Wigner, Z. physik. Chem. (B) 19, 203, 1932.  
79. E. Wigner, ebenda (B) 23, 1933, в печати.