

БИБЛИОГРАФИЯ

N. SEMENOFF. Chemical Kinetics and Chain Reactions, 480 S., Oxford Press, 1935, Sh. 35.

Н. СЕМЕНОВ. Химическая кинетика и цепные реакции, Ленинград, ОНТИ, Химтеорет, 1934

Рецензенту данной книги посчастливилось непосредственно переживать эволюцию химической кинетики под влиянием цепной теории, развитие которой началось в 1913 г., когда рецензент в качестве молодого сотрудника работал в лаборатории Боденштейна. Позднее неоднократно отмечалась универсальность явления цепных реакций; так например, при рассмотрении технических вопросов, связанных с замедлением хода реакций распада, вопросов горения нефтяных топлив, а также при теоретическом рассмотрении теплового и фотохимического разложения, полимеризации и синтеза, причем всегда чувствовалась потребность в исчерпывающем изложении проблемы в ее целом. И все же поражаешься той широте, с какой проблема охвачена в мастерском изложении ленинградского профессора Семенова в настоящей его книге. Семенов подходит к проблеме со стороны окислительных процессов, ведущих к воспламенению и взрыву, и ему мы обязаны энергичной разработкой теоретической формулировки этих процессов. В другие области проблемы цепных реакций автор внес присущую ему свежесть взглядов и, таким образом, дает читателю исчерпывающее однородное изложение всего предмета.

В первой части книги, на 80 с небольшим страницах, подробно и умело изложены основы цепной теории: теории неразветвляющихся и разветвляющихся цепей, а также „вырожденного“ разветвления. Здесь можно бы сделать всего одно замечание, а именно, что до настоящего времени, поскольку дело касается состава стенок, зависимости от температурных условий и физического состояния поверхности, чрезвычайно интересное влияние стенок на скорость реакции может быть рассмотрено только лишь с качественной стороны. Влияние стенок играет особую важную роль в случае цепей с „вырожденным“ разветвлением. Слишком часто исследователь интересовался исключительно тем, чтобы проследить путь активного центра от момента зарождения до момента реакции у стенки, где интерес к явлению сразу пропадал.

В новейшей литературе имеются указания на то, что судьба органических радикалов, вроде метила, к моменту достижения им поверхности обусловлена в значительной степени температурными условиями, а также составом поверхности. Эти влияния необходимо будет принимать во внимание, сравнивая фотохимические данные при низких температурах с тепловыми данными в области более высоких температур.

Цепные реакции галоидов с водородом, окисью углерода, а также с углеводородами и другими органическими соединениями описаны во второй части на дальнейших 80 страницах. Главы, посвященные водороду и окиси углерода, оригинально перестроены по сравнению с более ранними обработками того же предмета. Хлорирование углеводородов описано кратко с указанием на необходимость дополнительных данных, особенно в отношении тепловых реакций.

В третьей части рассматриваются процессы окисления с точки зрения цепной теории. Для зарубежных стран эта часть является наиболее ценной, так как в ней исчерпывающим образом собраны данные,

полученные в СССР Семеновым и его многочисленными сотрудниками, которые до сих пор иностранцу были мало доступны; равным образом нигде не имеется такого умелого сопоставления этих данных с результатами, полученными в других исследовательских центрах. Кроме газообразных систем, рассмотрен еще цепной механизм окисления жидких систем, каковы бензальдегид и сульфит натрия.

Последние 90 страниц четвертой части посвящены процессам разложения как теплового, так и фотохимического в газообразной, жидкой и твердой фазах, процессам полимеризации и аномальных характеристик некоторых мономолекулярных процессов. По двум последним вопросам в настоящее время наблюдаются быстрые успехи, причем имеются указания на широкое, превосходящее всякие ожидания распространение целных характеристик. Пожалуй, к перечисленным реакциям следовало прибавить рассмотрение полимеризации этилена. Несколько времени назад стало известно, что присутствие небольших количеств кислорода и свободных радикалов приводит к тепловой полимеризации. Все возрастает количество данных, указывающих на то, что разложение углеводородов, которое всегда рассматривалось как мономолекулярная реакция, индуцируется радикалами или частями легко диссоциирующих при нагревании сложных соединений. Нетрудно учесть все техническое значение этих результатов.

Данная книга принесет пользу всякому, изучающему кинетику химических реакций. Книга представляет собой крупный вклад советской науки в современную физическую химию. Она незаменима для всякого, кто хотел бы приступить к работе в данной области. Она великолепно составлена, легко читается (хотя сложность требуемых математических символов делает чтение первой части сравнительно трудным), прекрасно набрана и издана. Автор рецензии обнаружил не более двести значительных опечаток. Приходится восхищаться однородностью изложения в целом, тем более что такая однородность сильно затрудняется быстрым развитием данной области.

Рассматриваемая книга отнюдь не замыкает собой эпоху в кинетике химических реакций, как это можно узреть из последнего, сего, параграфа ее. Здесь Семенов набрасывает контуры той трудной задачи, которая лежит впереди: „это новая область человеческого знания, изучение вещества во время превращения, изучение макроскопических процессов, протекающих в химических телах“.

Нам придется иметь дело с различной способностью к превращениям отдельных форм энергии, начиная с частного случая энергии возбуждения и кончая колебательной, вращательной и трансляционной энергией системы. Не обязательно, чтобы преобладало распределение энергии по закону Максвелла Больцмана. По мнению автора рецензии выдающиеся работы, сделанные за последние годы Эйрингом, исходившие из представления Гейтлер-Лондона о потенциальной поверхностной энергии и нашедшие завершение в последней теории Эйринга об активированном комплексе и его статистической трактовке, являются первым приближением к разрешению этой более трудной задачи кинетики химических реакций, которую так хорошо сформулировал Семенов в заключительных словах книги:

„В течение ближайшего десятилетия теоретическая химия должна, главным образом, заняться изучением химических превращений, основанных на статистике стационарных процессов, а также подробным анализом элементарных актов переноса энергии и изучением природы атомов и неустойчивых молекул, входящих в состав промежуточных продуктов химических реакций“.

Для тех, кто бы отважился отправиться в эту обетованную землю, настоящая книга о химической кинетике и цепных реакциях явится неоценимым подготовительным курсом.

*Ю. С. Тэйлор, Принстон, САСШ **

* Перевод с рукописи.