

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ *

А. Н. Теренин, Ленинград

1. Изучение видимых и ультрафиолетовых спектров поглощения растворов и вообще веществ в жидкой фазе затруднено обычно тем, что благодаря сильному взаимодействию электронной оболочки поглощающего центра с соседними молекулами спектр состоит не из отдельных линий, а из широких сплошных полос, налегающих друг на друга и создающих нередко область непрерывного поглощения, быстро возрастающего в сторону коротких длин волн. Проанализировать такую суммарную кривую, т. е. разложить ее на составляющие максимумы, весьма трудно, если заранее неизвестно положение некоторых из них. Сюда присоединяется осложнение, связанное с присутствием загрязнений, дающих даже в минимальных количествах добавочные максимумы поглощения, затрудняющие интерпретацию наблюдений. Поэтому, несмотря на большое количество ранних исследований, только в последнее время удалось получить достаточно безупречный экспериментальный материал, допускающий более уверенные толкования.

Первый вопрос, возникающий при рассмотрении спектров сольватированных ионов, касается природы элементарного процесса, вызываемого светом. Этому вопросу и будет посвящена значительная доля внимания в настоящем обзоре. Физико-химики обращаются к спектрам поглощения растворов электролитов обычно только для того, чтобы выяснить характер взаимодействия растворенных ионов друг с другом. На природу ассоциации ионов при больших их концентрациях существуют, как известно, следующие два воззрения:

- 1) ионы противоположных знаков образуют пары или „рои“, непостоянные во времени и не удовлетворяющие каким-либо стехиометрическим соотношениям (ионная или электровалентная связь);
- 2) ионы образуют устойчивые стехиометрические комплексы или даже молекулы (гомеополярная или ковалентная связь).

* Доклад на XII физико-химической конференции 1—5 июня 1935 г. в Днепропетровске.

В первом случае замкнутые электронные оболочки ионов не испытывают каких-либо значительных изменений, кроме обычных электростатических поляризационных деформаций ионов; во втором случае электронные оболочки взаимодействующих ионов испытывают далеко идущую деформацию, связанную с образованием совершенно новой системы.

Такое различное поведение ионов должно сказаться и на виде спектра. В первом случае, даже при больших концентрациях, спектр поглощения будет состоять из полос, принадлежащих отдельным гидратированным ионам, причем возможны некоторые изменения положения и вида максимумов, вызванные возрастающим электростатическим взаимодействием ионов. Во втором случае появление новой электронной системы, принадлежащей не отдельным ионам, а их соединению, должно вызвать коренное изменение спектра, непосредственно уже не выводимого из спектров исходных ионов. Одновременно с созданием общей электронной оболочки и устойчивой конфигурации ядер появляются и вполне определенные колебательные молекулярные частоты в инфракрасном и рамановском спектрах.

Совершенно подобно тому, как ионный и гомеополярный род связи в молекулах представляют собой крайние выражения общего закона взаимодействия, так и здесь приведенные два типа ассоциации ионов в концентрированных растворах являются предельными случаями. Таким образом в зависимости от свойств исходных ионов характер их ассоциации в растворах будет приближаться к первому или второму типу как пределам. Однако в ассоциированных комплексах, состоящих из многих ионов, оба рода связи могут присутствовать одновременно, осуществляясь между различными компонентами системы.

Соответственно этому будет изменяться и спектр поглощения раствора, проявляя большее или меньшее сходство со спектром отдельных ионов, причем по величине смещения полос, принадлежащих последним, можно судить о степени устойчивости и роде связи образовавшихся комплексов.

Самая первая количественная характеристика спектра поглощения заключается в определении положения, т. е. длин волн и частот (λ_{max} , ν_{max}), отдельных максимумов, наблюдаемых для данного раствора. Затруднения, встречаемые при таком определении, связаны, главным образом, с тем обстоятельством, что весьма редко спектры поглощения растворов обнаруживают достаточно узкие, изолированно стоящие максимумы поглощения. В ультрафиолетовой области наблюдается обычно лишь общий сплошной фон поглощения, распространяющийся в сторону более коротких длин волн, обусловленный перекрыванием ряда отдельных широких полос. Для выделения максимумов, скрытых в общем фоне сплошного поглощения, требуются тщательные фотометрические измерения. Наиболее распространенный фотографический способ фотометрирования наименее пригоден для этой цели, так как он мало чувствителен к небольшим изменениям интенсивности проходящего

света. Более надежные результаты дает фотоэлектрическое фотометрирование, начинающее постепенно вытеснять фотографические методы при таких исследованиях*.

При получении спектров растворов необходимо оперировать с чрезвычайно чистыми веществами, так как посторонние загрязнения даже в минимальных количествах способны давать добавочные максимумы поглощения, затрудняющие интерпретацию спектра. Так например, в весьма тщательных исследованиях Фромгерца^{9,10}, о которых речь будет ниже, было попутно показано, что слабые полосы поглощения в области $\lambda > 250 \text{ м}\mu$, наблюдаемые различными авторами в водных растворах галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов, обусловлены загрязнением органическими веществами (вазелин!) с концентрацией 0,001 — 0,01%. От такой ничтожной концентрации загрязнения можно освободиться, только если известна их природа; в противном случае даже весьма тщательная очистка обычными методами будет бить мимо цели. Поэтому в большинстве случаев такими слабыми полосами в длинноволновой области с коэффициентом поглощения, в 100 000 раз меньшим по сравнению с главными максимумами, можно пренебрегать.

Кроме своего положения, отдельная полоса спектра поглощения может быть численно охарактеризована величиной коэффициента поглощения в максимуме, а также своей шириной. Из соображений, связанных с удобством вычислений, вместо коэффициента поглощения принято пользоваться в исследованиях коэффициентом погашения (Extinktionskoeffizient) определяемым следующим соотношением:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-kcd},$$

где c — концентрация раствора в молях на литр,

d — толщина слоя в сантиметрах,

I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света данной длины волны.

Ввиду громадного различия в коэффициентах поглощения различных полос (достигающего 100 000:1) принято пользоваться значениями $\lg k$. Откладывая последние как функцию длины волны (выражаемой обычно в $\text{м}\mu$), получают графическое изображение спектра поглощения раствора.

* Методика фотографического спектрофотометрирования растворов и анализа полученных кривых очень подробно описана в статьях Фромгерца⁷⁻¹⁵, которому удавалось измерять положение узких изолированных максимумов и коэффициент поглощения с предельной для этой методики точностью, а именно:

$$\delta\lambda_{\text{max}} = \pm 0,2 \text{ м}\mu, \quad \delta k:k = 1 - 2\%.$$

Чувствительность методики была такова, что для сильно поглощающих ионов ($\lg k \approx 4$) можно было отчетливо замечать концентрацию порядка 10^{-6} моль/л. Фотоэлектрическая методика описана, например, в статьях Гальбана².

В интенсивных максимумах поглощения, лежащих в ультрафиолетовой области, $\lg k_{\max}$ равен 3—4 (k равно от 1000 до 10 000), изменяясь в сравнительно узких пределах. При пересчете на единичный поглощающий центр получаем для такого элементарного коэффициента поглощения* величину порядка 10^{-17} .

За ширину симметричной полосы поглощения (точнее, полуширину) принимают тот отрезок шкалы длин волн, на границах которого k имеет величину $1/2 k_{\max}$ ($\lg k = \lg k_{\max} - \lg 2$). Ширина полос меняется приблизительно в пределах от 10 до 100 $m\mu$.

Значение этих данных, выводимых из спектра поглощения, делается ясным, если вспомнить, что смещение и расширение полос может служить мерой взаимодействия поглощающего центра, т. е. гидратированного иона, с окружающими другими ионами и молекулами растворителя.

Площадь кривой симметричной полосы поглощения, или интеграл $\int k d\nu$, приближенно равный $k_{\max} \Delta\nu$ ($\Delta\nu$ — полуширина в частотах), дает после деления на частоту середины полосы $\nu_{\max}$ величину

$$F = \frac{k_{\max} \cdot \Delta\nu}{\nu_{\max}},$$

характеризующую вероятность поглощения света отдельным центром. Подсчет показывает, что эта вероятность имеет тот же порядок величины, как для первых линий поглощения газообразных атомов и ион. Таким образом вероятности электронных переходов не испытывают существенных изменений при образовании гидратированных или комплексных ионов раствора. Аналогичное постоянство не имеет, однако, места для уровней энергии, которые для ионов в растворах значительно смещены по сравнению с газообразными ионами. Рассмотрению этих смещений посвящен следующий параграф.

Поглощение гидратированных катионов

2. Полосы поглощения ионов и их комплексов в растворах лежат большей частью в ультрафиолетовой области при длинах волн, короче $\lambda = 250 m\mu$. Возрастающая непрозрачность растворителя и стенок абсорбционного сосуда ставит предел исследованиям у $\lambda = 180 m\mu$, причем для работы в этой крайней ультрафиолетовой области приходится пользоваться весьма тонкими (0,1 — 0,001 mm) слоями жидкости и устранять воздух на пути света (табл. 1 и рис. 1).

Спектр поглощения сильных электролитов, например, водных и спиртовых растворов галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов содержит характерные полосы, принадлежащие только анионам галоида. Полосы поглощения катионов этих металлов не обнаруживаются вовсе, что находится в согласии с рефрак-

* Определяемого по формуле

$$I: I_0 = e^{-knd},$$

где n — число поглощающих центров в cm^3 .

ТАБЛИЦА 1

Пределы прозрачности растворителей в ультрафиолетовой области ³⁷.

Растворитель	Толщина слоя в мм	прозрачность при λ (в $m\mu$)	
		хорошая	еще заметная
Вода H_2O	0,07	179	176
Спирт C_2H_5OH	0,1	185	179
Ацетонитрил	0,1	194	185
Кварц (кристалл.)	0,76	155	152
Кварц (плавленный)	1,12	160	155
Фтористый литий (монокристалл.)	1,57	159	150

тометрическими данными, по которым они должны лежать в недоступной исследованию области длин волн, меньших $\lambda = 100 m\mu$.

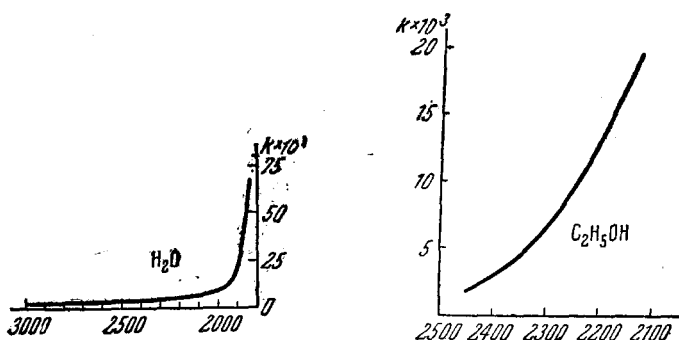


Рис. 1. Спектры поглощения воды и этанола ²²

В спектре поглощения средних и слабых электролитов, каковыми являются, например, галоидные соли тяжелых металлов Ag, Cu, Cd, Hg, Tl, Pb, наблюдаются при малых концентрациях максимумы поглощения, принадлежащие как галоидным анионам, так и катионам металла. Последние, таким образом, попадают в доступный исследованию ограниченный участок ультрафиолетового спектра *.

* Форбс и Элкинс * вычисляют из молекулярной дисперсии растворов R с помощью упрощенной формулы

$$R = \frac{C}{\nu_i^2 - \nu^2}$$

собственные частоты ν_i или максимумы поглощения λ_i растворенных ионов. Полученные ими численные значения для λ_i (в $m\mu$), представляющие собой весьма грубое приближение, следующие:

Ag^+	Hg^{++}	Hg_2^{++}	Tl^+	Pb^{++}	J^-	Br^-	Cl^-	NO_3^-	ClO_3^-	BrO_3^-	JO_3^-
207	216	252	163	182	217	193	153	195	133	192	198
SO_4^-	SeO_4^-	SO_3^-	$S_2O_3^-$								
106	140	145	172								

Полосы поглощения, характерные для названных катионов, обнаруживаются в чистом виде в растворах перхлоратов указанных металлов, например AgClO_4 , TlClO_4 , $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, так как анион ClO_4 не имеет заметного поглощения в рассматриваемой области спектра (рис. 2). Нитраты для этой цели не подходят ввиду наличия интенсивных максимумов поглощения при 302 и 194 $m\mu$.

В табл. 2 в столбце λ_{aq} приведены длины волн максимумов поглощения, обнаруженные в водных растворах перхлоратов и приписываемые соответствующим катионам. Работы, в которых

ТАБЛИЦА 2

Максимум поглощения катионов в гидратированном (λ_{aq}) и свободном (λ_{gas}) состояниях

Катион	Строение внешней электр. оболочки	λ_{aq} ($m\mu$)	ν_{aq} (eV)	λ_{gas} ($m\mu$)	ν_{gas} (eV)	Ионизация потенциала (eV)	Ссылки
Cu^+	$3d^{10}$	(235)	(5,26)	170,6	8,20	20,5	5
Ag^+	$4d^{10}$	210,5 193	5,86 6,40	124,7	9,90	22,5	5, 6, 8
Cd^{++}	$4d^{10}$	<180	>6,86	74,7	16,5	35	15
Hg^{++}	$5d^{10}$	180	6,86	84,3 ²³	14,7 ²³	(36)	5, 14
Tl^+	$5d^{10}6s^2$	214	5,77	190,9	6,46	20	5, 11
Pb^{++}	$5d^{10}6s^2$	208,5	5,92	155,3	7,97	32	5, 11

они были получены, даны в последнем столбце. Кроме того, в столбце ν_{aq} приведены значения частот этих максимумов, выраженные в электрон-вольтах. Последующие столбцы относятся к газообразному состоянию ионов.

Приведенные данные исчерпывают почти весь надежный материал* по спектрам поглощения катионов с законченной внешней электронной оболочкой. Значительно более слабые полосы, лежащие в области более длинных волн, наблюдавшиеся в старых исследованиях и приписываемые катионам щелочных или щелочно-земельных металлов, принадлежат, несомненно, загрязнениям.

Катионы, не обладающие замкнутой структурой электронной оболочки, как, например, $\text{V}^{+++}(3d^2)$, $\text{Cr}^{+++}(3d^3)$, $\text{Mn}^{++}(3d^5)$, $\text{Cu}^{++}(3d^9)$, $\text{Fe}^{++}(3d^6)$, $\text{Fe}^{+++}(3d^5)$, $\text{Co}^{++}(3d^7)$, $\text{Co}^{+++}(3d^6)$, $\text{Ni}^{++}(3d^8)$, дают в гидратированном состоянии хорошо известные полосы поглощения, расположенные в видимой области спектра**.

* В работах Като⁵ были наблюдаемы еще многие другие максимумы поглощения, которые, однако, отсутствуют в более тщательных исследованиях (Фромгер). Вопрос об их происхождении остается, таким образом, открытым. См. по этому поводу также работу Фольберта⁶.

** Cu^{++} имеет также, кроме максимума поглощения при $\lambda = 820 m\mu$, полосу поглощения с максимумом при $\lambda < 225 m\mu$ ¹⁵ (рис. 6, кривая 12). Ультрафиолетовые полосы обнаруживают и остальные из перечисленных ионов.

Однако значение максимального коэффициента поглощения для этих полос $k_{\max}$ в несколько тысяч раз меньше, чем для полос, лежащих в ультрафиолетовой области. Кроме того, эти полосы значительно шире ультрафиолетовых. Большинство этих полос должно быть приписано комплексным ионам, состоящим из многовалентного катиона металла, соединенного с большим или меньшим числом анионов тех солей, которые были взяты для раствора. О подобных комплексах речь будет дальше.

Однако в некоторых случаях, при достаточном разбавлении, такие полосы, расположенные в длинноволновой области спектра, должны быть приписаны самим гидратированным катионам, так как их расположение не зависит от природы аниона. К ним принадлежит полоса с максимумом при $517 \text{ м}\mu$, характерная для Co^{++} , полоса при $820 \text{ м}\mu$ иона Cu^{++} и полосы при 405 , 690 и $1210 \text{ м}\mu$ иона Ni^{++} .

3. Для понимания природы электронного перехода, вызываемого в гидратированном ионе при поглощении света, очень ценны опыты Рейхарда и Бонгеффера¹⁶, установившие на примере атома ртути те изменения, которые испытывает атомная линия поглощения при растворении ее носителя в индиферентном растворителе. На рис. 3, взятом из работы этих авторов, показан вид полосы, получающейся вместо линии поглощения $2537 \text{ \AA}$ ртути при растворении последней в воде, метиловом спирте и гексане.

На рис. 4 для большей ясности отмечены лишь положение максимумов поглощения, а также их смещение при уменьшении плотности растворителя, что достигалось повышением температуры. Наибольшее смещение в красную сторону от первоначального положения линии при растворении в воде для одного из максимумов составляет около $60 \text{ \AA}$, что соответствует в энергетической шкале смещению приблизительно на $0,1 \text{ eV}$. Ширина $\Delta\lambda$ каждого из двух накладывающихся максимумов может быть оценена в $100 \text{ \AA}$, или $0,2 \text{ eV}$.

В нормальном своем состоянии атом ртути обладает замкнутой

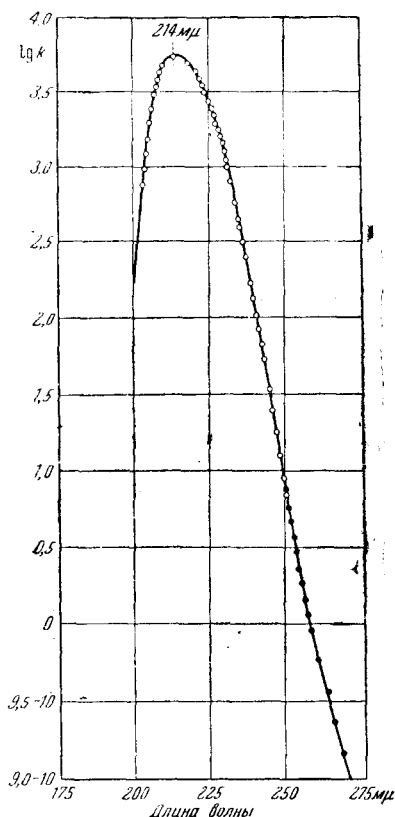


Рис. 2. Максимум поглощения гидратированного иона Tl^{+}

электронной оболочкой $6s^2 1S$, не имеющей свободных валентностей, уподобляясь до некоторой степени атому тяжелого редкого газа. Такая электронная конфигурация вряд ли подвергается зна-

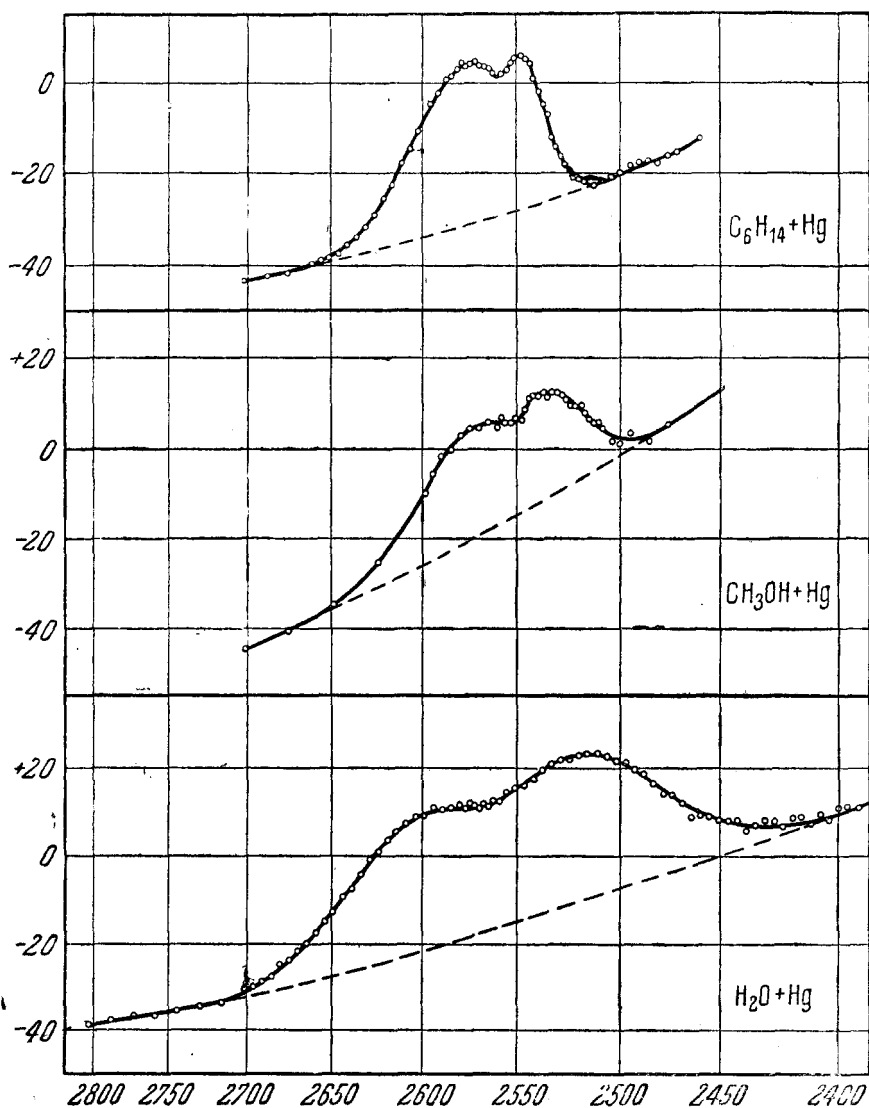


Рис. 3. Спектр поглощения растворенного атома ртути

чительному воздействию со стороны окружающих молекул растворителя. Иначе обстоит дело с возбужденным состоянием атома ртути $6s6p\ ^3P$, которое отличается от нормального не только

большой энергией, но также разомкнутой, более подверженной внешним влияниям электронной оболочкой, с одной стороны, вследствие наличия двух свободных валентностей, а с другой, из-за своего характера распределения плотности заряда (p -электрон). Поэтому расширение, смещение и расщепление, испытываемые линией $2537 \text{ \AA}$ при растворении, должны быть, несомненно, приписаны, главным образом, искажению верхнего энергетического состояния. Значительная величина расщепления, наблюдаемая в воде, и его спадание при переходе к метанолу и гексану, т. е. некоторый параллелизм между расщеплением и величиной дипольного момента, заставляют искать его причину в эффекте Штарка, вызванном чрезвычайно сильными молекулярными полями растворителя. Авторы этой работы оценивают путем приближенного расчета на основании наблюдаемого расщепления величину внутреннего электрического поля растворителя в $33 \cdot 10^6 \text{ В/см}$. При этом они исходят из допущения о постоянстве поля во времени и однородности в пространстве, что явно не имеет места для междумолекулярных полей движущихся молекул¹⁷. Наличие расщепления даже в случае растворителя, состоящего из симметричных недипольных молекул, как, например, гексан, для которого приведенный порядок величины междумолекулярного поля вряд ли имеет место, указывает, что причину смещения и расщепления электронного терма следует скорее видеть в образовании временного, слабо связанного соединения между возбужденным атомом Hg и молекулой (или молекулами) растворителя¹⁸. Известно, что возбужденный атом ртути реагирует с молекулой воды в газообразном состоянии согласно уравнению $\text{Hg}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HgH} + \text{OH}$ ²⁵. Возможность образования соединения $\text{Hg}^* - \text{H}_2\text{O}$ в растворе, таким образом, весьма вероятна. Наличие осевой симметрии в таком соединении также хорошо объясняет появление двух возбужденных молекулярных состояний, возникающих из одного атомного состояния, подобно тому, как это имеет место для атома Hg, помещенного в электрическом поле. Смещение поглощения в красную сторону делается понятным, если воспользоваться диаграммой, рисующей изменения потенциальной энергии при взаимодействии атома ртути в его различных состояниях с молекулами растворителя (рис. 5а).

В основу построения этой диаграммы положено только одно допущение, а именно, что атом ртути в возбужденном состоянии

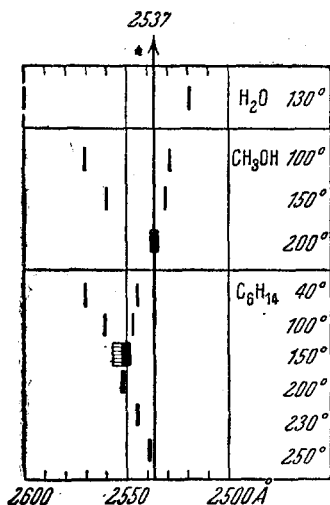


Рис. 4. Положение максимумов поглощения растворенного атома ртути при различных растворителях и температурах

взаимодействует с молекулами воды сильнее, чем когда он находится в нормальном состоянии, т. е. теплота гидратации $H^* > H$. Для точного построения этой диаграммы необходимы сведения о

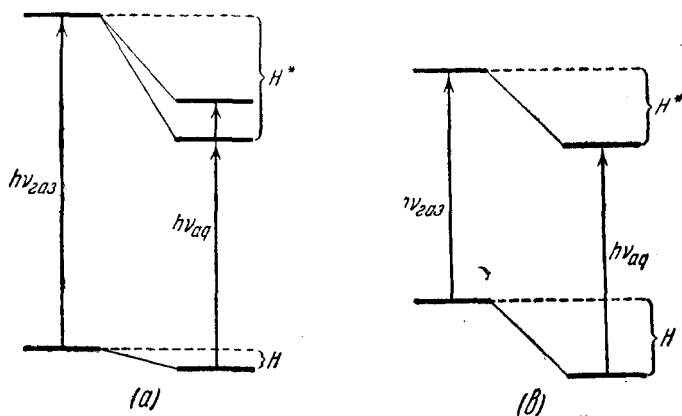


Рис. 5. Смещение электронных энергетических уровней при растворении. 1 — характеристическая полоса поглощения; 2 — U полоса; 3 — F полоса; 4 — низ характеристической полосы; 5 — полоса поглощения коллоидных частиц (глубокое окрашивание)

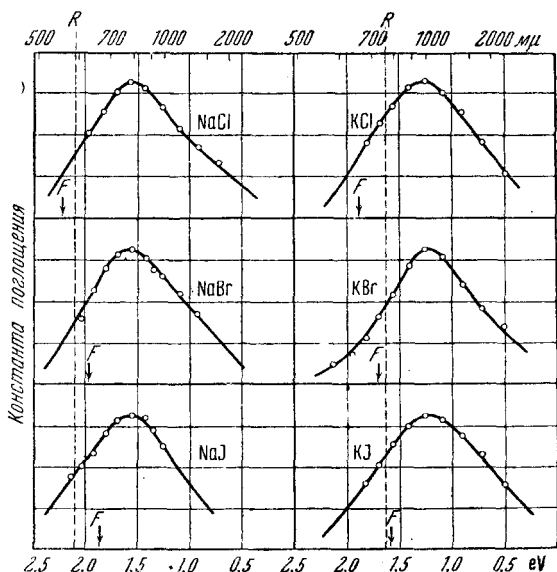


Рис. 6. Максимумы поглощения атомов натрия и калия, растворенных в расплавленных галогидных солях тех же металлов (R — положение линий поглощения газообразных атомов Na и K, F — положение максимумов поглощения атомов Na и K в кристаллических решетках соответствующих солей, так называемых Farbzentren)

теплотах гидратации H^* - и H -атома в различных состояниях его электронной оболочки, которые пока неизвестны.

Другим примером спектра поглощения атома в растворе являются широкие полосы поглощения щелочных металлов Na и K, растворенных в расплавленных галогидных солях тех же металлов (рис. 6). Для Na во всех солях получается полоса с максимумом при 790 $m\mu$, для K — полоса с максимумом при 980 $m\mu$ ¹⁹. Несомненно, что эти полосы возникли из первых линий поглощения атомов, имеющих длины волн, круглым числом, 590 $m\mu$ для Na и 770 $m\mu$ для K. Величина смещения центра полосы поглощения составляет в энергетических единицах 0,3—0,5 eV, величина расширения — около 1 eV.

Смещение и расширение в несколько раз (3—5 раз) больше, чем в случае растворенного атома Hg, что, естественно, объясняется более сильным возмущающим влиянием сильно полярных и ионизированных жидкостей, какими являются расплавленные соли, а, кроме того, более высокой температурой раствора. Отсутствие расщепления энергетических уровней атомов щелочных металлов указывает, повидимому, на сферическую симметрию возмущающего поля в этом случае. Другими словами, в отличие от атома ртути нет оснований предполагать образование неустойчивых молекул из атомов Na, K и молекул или ионов расплавленной соли*.

4. Аналогичные соотношения будут иметь место для электронных переходов растворенных гидратированных катионов с тем отличием, что вследствие наличия электрического заряда и малого объема эти ионы значительно сильнее взаимодействуют с молекулами даже индифферентного растворителя. Для катионов с замкнутой конфигурацией электронов в нормальном состоянии оболочки, приведенные в табл. 2, можно предположить так же, как в случае Hg, что наибольшее искажение испытывает верхний энергетический уровень. Об относительной величине смещения верхнего и нижнего уровня можно судить по различию между длинами волн линии поглощения газообразного иона (λ_{gas}) и полосы поглощения того же иона в растворе (λ_{aq}), которые приведены в табл. 2 вместе с значениями соответствующих частот ν_{gas} и ν_{aq} в электрон-вольтах. Первые полосы поглощения гидратированных катионов отстоят на величину порядка 1—10 eV в сторону меньших частот от первых линий поглощения свободных газообразных ионов.

В табл. 3 даны для рассматриваемых катионов разности частот $\nu_{gas} - \nu_{aq}$, выраженные в электрон-вольтах, а также энергии гидратации катионов в нормальном состоянии электронной оболочки.

Столь большая величина смещения указывает на весьма прочную связь между молекулами воды, принадлежащими гидратационной оболочке, и возбужденным ионом, превышающую по своей вели-

* При растворении щелочных металлов в аммиаке и аминах образуются сильно окрашенные растворы, поглощение которых должно быть приписано сольватированному электрону, так как оно остается неизменным для различных атомов²⁰.

чине связь тех же молекул с нормальным ионом или теплоту гидратации H (рис. 5а).

ТАБЛИЦА 3

Смещение спектра катиона при гидратации и теплота гидратации

Катион	$\nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{aq}}$ (eV)	Теплота гидратации H^{24}	
		(eV)	ккал
Cu^+	2,9	—	—
Ag^+	4,1	7,05	162
Cd^{++}	9,6	20,1	462
Hg^{++}	7,8	20,9	480
Ti^+	0,7	4,65	107
Pb^{++}	2,1	—	—

То обстоятельство, что у Cu^+ , Ag^+ и, повидимому, других катионов, приведенных в таблице, наблюдается не один, а несколько сравнительно близко расположенных максимумов, напоминающих расщепление полосы поглощения растворенного атома ртути, может быть приписано той же причине, т. е. образованию между возбужденным ионом и связанными с ним молекулами растворителя некоторого временного соединения, более прочного, чем для иона в нормальном состоянии. Такая более прочная связь, вероятно, обусловлена появлением наряду с электростатическим взаимодействием катиона с окружающей его оболочкой молекул воды также сил валентного, т. е. гомеопольного, характера, возникающих в результате возбуждения замкнутой оболочки иона.

Для более уверенного сопоставления полос поглощения гидратированных ионов определенным электронным переходом в газообразных ионах, было бы весьма желательно установить положение не только первых полос поглощения, но и последующих. Возрастающая непрозрачность растворителя кладет, однако, предел такому распространению наблюдения. Следует попутно указать, что для многих многократно заряженных катионов, наблюдаемых в растворах, спектр их в газообразном состоянии не установлен.

Если газообразный ион имеет несколько возбужденных электронных состояний, мало отличающихся по своим химическим свойствам, являясь, например, составляющими одной мультиплетной группы термов, то можно ожидать параллельного хода потенциальных кривых, рисующих возмущение, испытываемое этими термами при растворении. Если эта картина не будет усложняться расщеплением атомных термов, аналогичным наблюдаемому у ртути,

то можно ожидать в спектре поглощения растворенного иона группу максимумов, составляющие которой отстоят примерно на величину интервалов электронных термов мультиплета газообразного иона. Наличие такого совпадения послужило бы хорошим подтверждением правильности интерпретации спектра раствора. Попытка такого сопоставления спектров растворенного и газообразного ионов была сделана Като ⁵, наблюдавшей большое число максимумов поглощения для ряда ионов и распространившей наблюдения в шумановскую область. Однако, помимо того, что многие из наблюдаемых ею полос не были обнаружены другими, более тщательно работавшими исследователями, численное совпадение интервалов между максимумами с разностями термов газообразных ионов имеет отчасти случайный характер, как было показано для иона Ag^+ Фольбертом ⁶, а частью основывается на произвольном выборе наиболее подходящего терма, не считаясь с наличием целого ряда других термов, расположенных в той же области. Происхождение максимумов, наблюдаемых Като, остается, таким образом, открытым. Ниже приведена таблица, взятая из ее работы, с внесением некоторых исправлений в величину термов газообразных ионов.

Следует отметить, что статья Като изобилует ошибочными представлениями о расположении уровней в ионах, об электронных переходах между ними и о длительности существования возбужденных состояний.

Совпадение значений разностей термов Δu газообразных ионов с разностями частот максимумов поглощения гидратированных ионов наиболее убедительно в случае Ti^+ и Pb^{++} .

Сопоставляя первые ультрафиолетовые полосы поглощения гидратированного иона первым линиям поглощения газообразного иона, мы не принимаем во внимание существование в последнем ряде более низких уровней, переход на которые из нормального состояния иона запрещен на основании обычных правил отбора. Например, у иона Ag^+ , кроме приведенной линии поглощения $124,7 \text{ м}\mu$ ($1S \rightarrow 3P$), существует возможность оптически запрещенных переходов с нормального уровня $1S$ на ряд уровней D ($4d^9 5s$), более низких, чем $3P$ ($4d^9 5p$), и соответствующих линиям с длиной волны, круглым числом, в 256, 246, 223 ($1S \rightarrow 3D$) и 217 $\text{м}\mu$ ($1S \rightarrow 1D$). Можно было сделать предположение, что под действием междумолекулярных полей в десятки миллионов вольт на сантиметр, имеющих место в растворах, правила запрета, справедливые для свободных газообразных ионов, теряют свою силу и что наблюдаемые в растворах полосы поглощения могут соответствовать также и запрещенным переходам газообразного атома или иона.

Такому предположению противоречит, однако, отсутствие запрещенных линий поглощения в спектре растворенного атома Hg. Кроме того, при гидратации следует, как правило, ожидать смещения, и притом значительного, спектра иона в красную сторону, между тем как полоса поглощения гидратированного Ag^+ ($\lambda = 210,5 \text{ м}\mu$) лежит в стороне коротких длин волн от указанных

ТАБЛИЦА 4

Максимумы поглощения некоторых катионов по Като⁵

Ион	Растворенный в H ₂ O			Газообразный				Ионизация потенц. eV
	λ ($m\mu$)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$	λ ($m\mu$)	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$	Символ	
Cu ⁺	287	34 843	1521 6189	150,6	66 415	1498 5680	$3d^{10} 1S_0 \rightarrow 3d^9 4p {}^3P_2$	20
	275	36 364		147,2	67 913		$3d^{10} 1S_0 \rightarrow 3d^9 4p {}^3P_1$	
	235	42 553		(73 098)			$3d^{10} 1S_0 \rightarrow 3d^9 4p {}^3P_0$	
Ag ⁺				135,9	73 592		$3d^{10} 1S_0 \rightarrow 3d^9 4p {}^1P_1$	
	225,5	44 346	3501 2404	124,7	80 172	3449 2517	$4d^{10} 1S_0 \rightarrow 4d^9 5p {}^3P_2$	21,9
	209	47 847		119,6	83 621		$4d^{10} 1S_0 \rightarrow 4d^9 5p {}^3P_1$	
	199	50 251		116,1	86 138		$4d^{10} 1S_0 \rightarrow 4p^9 5p {}^3P_0$	
Hg ⁺	240	41 667	5062	194,2	51 485	9123	$5d^{10} 6s {}^2S_{1/2} \rightarrow 5d^{10} 6p {}^2P_{1/2}$	18,7
	214	46 729		165,0	60 608		$5d^{10} 6s {}^2S_{1/2} \rightarrow 5d^{10} 6p {}^2P_{3/2}$	
Tl ⁺	223	44 843	2777 10860	202,2	49 452	2941 9333	$6s^2 1S_0 \rightarrow 6s 6p {}^3P_0$	20,5
	210	47 620		190,9	52 393		$6s^2 1S_0 \rightarrow 6s 6p {}^3P_1$	
	171	58 480		162,0	61 726		$6s^2 1S_0 \rightarrow 6s 6p {}^3P_2$	
Pb ⁺⁺	224	44 643	3901 15150	165,6	60 395	3993 14595	$6s^2 1S_0 \rightarrow 6s 6p {}^3P_0$	30,6
	206	48 544		155,3	64 388		$6s^2 1S_0 \rightarrow 6s 6p {}^3P_1$	
	157	63 694		126,6	78 983		$6s^2 1S_0 \rightarrow 6s 6p {}^3P_2$	

выше запрещенных переходов ($S-D$) газообразного иона. В случае Cu⁺ запрещенные переходы ($3d^{10} 1S \rightarrow 3d^9 4s {}^3D, {}^1D$) соответствуют линиям 456, 438, 417 и 381 $m\mu$, которые никоим образом не могут быть сопоставлены ультрафиолетовым максимумам поглощения гидратированного иона Cu⁺, лежащим при $\lambda < 290 m\mu$.

Далее, по аналогии с растворенным атомом ртути¹⁶ можно ожидать, что более высокие электронные переходы катионов не будут сохранять свой дискретный характер при гидратации, а дадут сплошную область поглощения, соответствующую фотоионизации катиона в гидратированном состоянии, как это имеет место для анионов (спектр сродства⁹).

Итак, значительное различие областей спектра, в которых происходит поглощение света катионами в свободном и гидратирован-

ном состоянии (табл. 2), не может быть приписано простому возмущающему действию молекул воды на электронную оболочку катиона, остающуюся при этом в существенных чертах неизменной. Такому предположению противоречит, кроме того, малая поляризуемость этих катионов. Очевидно, сильно деформирующий катион образует совместно с молекулами воды новую электронную систему с собственными уровнями энергии, резко отличными от уровней энергии невозмущенного катиона. Только в случае большого иона Tl^+ можно с некоторым приближением допустить лишь деформацию его энергетических уровней, не связанную с общей перестройкой электронной системы. На образование новой, сравнительно однообразно построенной электронной системы указывает факт удивительно малой вариации положения максимумов у гидратированных катионов, локализованных в сравнительно узком энергетическом интервале шириной около 1 eV (5,8 — 6,9), в то время как линии поглощения свободных катионов и их ионизационные потенциалы изменяются в широком диапазоне порядка 10 eV, а также изменяется существенно структура их электронной оболочки (табл. 2).

5. Для катионов, внешняя электронная оболочка которых не замкнута, как, например, Cu^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Co^{+++} , Ni^{++} и др., взаимодействие с окружающими молекулами воды будет обусловлено не только электростатическими силами, но также силами валентного происхождения.

В результате эти катионы вступают в настолько тесное соединение с молекулами растворителя, что образуются координационно связанные комплексы типа $(Cu, 4H_2O)^{++}$, $(Cu, 4NH_3)^{++}$, $(Cr, 6H_2O)^{+++}$, $(Co, 6NH_3)^{+++}$, $(Ni, 6NH_3)^{++}$.

Действительно, такой же спектр, как в растворе, указанные катионы обнаруживают обычно и в твердом состоянии, а именно в солях, кристаллизирующихся с определенным стехиометрическим содержанием молекул воды (большой частью $6H_2O$). При удалении кристаллизационной воды, однако, соль теряет окраску, характерную для данного катиона. Например, как известно, безводный $CuSO_4$ бесцветен, в то время как его гидрат имеет синюю окраску подобно водному раствору. Аналогично аммиакат меди имеет темносинюю окраску, приписываемую комплексному иону $(Cu, 4NH_3)^{++}$ ²⁶.

Таким образом полосы поглощения в видимой области, характерные для рассматриваемых катионов, принадлежат не им самим, а их соединениям с определенным числом молекул растворителя (H_2O , NH_3). Эти комплексы представляют собой совершенно новые электронные системы с новыми энергетическими уровнями, а следовательно, с новым спектром поглощения, отличным от спектра поглощения свободного катиона.

Значительное смещение спектра поглощения в красную сторону по сравнению со спектром поглощения свободного иона показывает, что в этих случаях не только нижний (нормальный) уровень последнего испытывает при гидратации сильное искажение, но что

и верхний уровень смещается еще больше, т. е. что в возбужденном состоянии такие катионы еще сильнее связываются с окружающими их молекулами растворителя, входящими в состав комплекса.

Однако может оказаться, что величина искажения обоих уровней будет примерно одинаковой. Это, несомненно, будет иметь место, когда нормальный и возбужденный уровни свободного катиона являются составляющими одного мультиплета, т. е. принадлежат той же конфигурации электронов, отличаясь только направлением электронного спина по отношению к орбитальному импульсу l . В этих случаях можно ожидать, что полосы поглощения гидратированного катиона будут близки линиям поглощения этого катиона в газообразном состоянии (рис. 5b). Действительно, в ряде случаев было установлено хорошее совпадение или близкое соответствие между спектром свободного катиона и спектром того же иона в растворе^{27, 21}. Для объяснения подобных случаев нет необходимости, как это обычно делается, предполагать очень слабую связь катионов с молекулами воды, мало изменяющую положение уровней свободного катиона^{26, 28}. Достаточно принять, что энергия гидратации катиона в возбужденном состоянии имеет приблизительно ту же величину, как и в нормальном состоянии катиона.

Такое поведение в растворе обнаруживает, например, Cr^{+++} , максимумы поглощения которого (для CrCl_3) в водных растворах, лежащие при 669 ($15\,000\text{ см}^{-1}$) и 527 $m\mu$ ($19\,000\text{ см}^{-1}$), хорошо совпадают с первыми переходами $^4F \rightarrow ^2G$ ($15\,014\text{ см}^{-1}$) и $^4F \rightarrow ^2H$ ($21\,027\text{ см}^{-1}$) свободного иона, известными из спектра CrIV . Конфигурация электронов в возбужденных состояниях 2G и 2H сохраняется той же, как в нормальном, отличаясь только изменением направления спина у одного из электронов²⁷. Аналогичное соответствие наблюдается и для ионов Cr^{++} и Cr^+ , а также и для других катионов элементов переходной группы V, Mn, Fe, Co, Ni, J и Pd^{26, 28}.

Для ионов редких земель, у которых аналогичные электронные переходы в слое $4f$ защищены от воздействия молекул растворителя законченной внешней оболочкой $5s^2 5p^6$, следует ожидать более узких полос поглощения и лучшего их совпадения с электронными переходами газообразного иона²⁷ (см. раздел 11).

Если спектр поглощения гидратированного катиона смещен в сторону больших частот по сравнению со спектром свободного иона, то это обозначает, что возбужденный ион связан с окружающими молекулами воды слабее, чем нормальный ион*.

* Предположение, что с возбуждением катиона его связь с молекулами воды (орбитальная или типа l) размывается, было сделано Бозе²⁹ для объяснения слабого увеличения под действием света магнитной восприимчивости растворов, содержащих парамагнитные катионы рассматриваемого здесь рода. Это явление было поставлено им в связь со смещением полос в фиолетовую сторону по сравнению с электронными переходами свободного иона²⁶.

ПОГЛОЩЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ГАЛОИДНЫХ ИОНОВ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

6. Галоидные соли тяжелых металлов (Ag, Cu, Tl, Pb и др.) принадлежат к разряду средних электролитов. Разбавленные водные растворы этих солей обнаруживают полосы поглощения, принадлежащие гидратированному катиону и аниону^{8, 11, 12}. Повышение концентрации галоидных анионов, достигаемое увеличением концентрации растворенной соли*, вызывает образование из сильно деформирующих катионов этих металлов и анионов галоида гидратированных комплексных ионов типа $(M\text{Hal}_n)^{m-}$, присутствие которых может быть обнаружено иногда даже грубыми криоскопическими методами. Более удобный способ получения комплексных ионов заключается в растворении солей указанных тяжелых металлов (при концентрации порядка 10^{-4} моль/л) в насыщенных ($1-4N$) растворах галоидных солей щелочных металлов, дающих избыток галоидных ионов: большая концентрация галоидных анионов в этих смешанных растворах благоприятствует образованию таких комплексов. Такие комплексы образуются тем легче, чем больше поляризуемость анионов, следовательно комплексобразование возрастает в последовательности Cl^- , Br^- , I^- . Прочность комплекса возрастает также с уменьшением размеров катиона и увеличением его заряда, т. е. изменяется параллельно с деформирующим действием катиона. Поэтому такие комплексы и образуются по преимуществу с катионами тяжелых металлов**. В зависимости от концентрации аниона в данном растворе могут образоваться комплексы с различной степенью ассоциации n .

Образование комплексов $(M\text{Hal}_n)^{m-}$ обнаруживается спектрально появлением в ультрафиолетовой области весьма резких полос поглощения в виде узких максимумов, сдвинутых в сторону длинных волн от фона сплошного поглощения, лежащего в области более коротких длин волн и создаваемого гидратированными анионом и катионом, а также самим растворителем. При постепенном увеличении концентрации примешиваемой соли щелочного металла эти полосы стремятся к некоторому предельному положению и резкости (рис. 7). Следует при этом отметить, что какое-либо специфическое влияние катиона щелочного металла, также присутствующего в растворе, на положение и вид этих полос не наблюдается^{8, 11-13}. Состав комплекса, т. е. число галоидных ионов, связанных с катионом металла, не всегда может быть установлен

* Насыщение водного раствора этих солей наступает при концентрациях порядка $10^{-1}-10^{-4}$ моль/л.

** Состав насыщенного водного раствора PbCl_2 (0,04 N) согласно криоскопическим данным следующий: Pb^{++} (50 мол. %), PbCl^+ (44 мол. %), PbCl_2 (6 мол. %). В смешанном растворе с KCl или HCl образуются ионы PbCl_4^{--} . Аналогично ведет себя PbBr_2 в то время как PbI_2 полностью диссоциирован на Pb^{++} и I^- . Насыщенный водный раствор TlCl (0,01 N) дает только 30% ассоциированных ионов (не молекул); бромид и иодид таллия практически полностью диссоциированы в растворах¹¹.

однозначно. Например, состав комплекса, дающего характерную полосу поглощения при растворении $TiCl$ в насыщенном (около 4 N) растворе KCl , может быть либо $TiCl_3^{--}$, либо $TiCl_4^{---}$, либо $TiCl_2^-$; точно так же комплексы ртути и кадмия могут иметь формулу либо $MHal_4^{--}$, либо $MHal_3^-$. Если нет дополнительных данных, полученных другими методами, то принимается та формула комплекса, которая представляется наиболее правдоподобной.

В табл. 5 приведено положение максимумов и состав тех комплексов, которым они приписываются.

ТАБЛИЦА 5

Максимумы поглощения комплексов (в $m\mu$)^{8, 11, 12, 14, 15}

Комплекс \ Hal	Cl		Br		J	
	λ ($m\mu$)	ν (eV)	λ ($m\mu$)	ν (eV)	λ ($m\mu$)	ν (eV)
$Cu^I Hal_3^{--}$	272	4,54	276	4,48	—	—
$Cu^{II} Hal_4^{--}$	259	4,77	293	4,22	—	—
$Ag Hal_2^-$	216	5,72	227,5	5,44	252	4,9
$Zn Hal_4^{--}$	—	—	—	—	238	5,19
$Cd Hal_4^{--}$	187,5	6,59	215,5	5,74	257	4,80
$Hg Hal_4^{--}$	228,5	5,4	250	4,94	323	3,82
					267	4,63
$Tl Hal_3^{--}$	242	5,10	262,5	4,70	299,5	4,13
$Pb Hal_4^{--}$	272	4,54	304	4,06	363,5	3,40
	195	6,38	223,5	5,54	308	4,01
					272	4,54
$Pb Hal +$	227	5,44	235	5,25	264	4,68
	188	6,56	203	6,09		

Аналогичные характерные максимумы, расположенные примерно на тех же местах в спектре, дают монокристаллы щелочно-галогидных солей, в расплав которых были введены катионы указанных тяжелых металлов в ничтожной концентрации *. В следующей таблице сопоставлены максимумы поглощения смешанных кристаллов и растворов.

Пропуски и сомнительные места таблицы вызваны трудностью отождествления отдельных максимумов на фоне сплошного поглощения, особенно при фотографическом методе измерений (см. раздел 1). Тем не менее, в некоторых случаях удается наблюдать, кроме самых длинноволновых максимумов, также чрезвычайно интенсив-

* Для приготовления таких монокристаллов берут несколько десятых молекулярного процента соответствующей галогидной соли тяжелого металла на 100 мол. % основного вещества; при этом фактически только менее 1% всей прибавленной соли идет на образование оптически активных центров.

ТАБЛИЦА 6¹³

Сравнение характерных полос загрязненных монокристаллов щелочногалогидных солей и соответствующих смешанных растворов

Система	Кристалл $\lambda_{\max}$ ($m\mu$) (в скобках ширина максимума в $m\mu$)	Раствор $\lambda_{\max}$ ($m\mu$) (в скобках ширина максимума в $m\mu$)
NaCl + AgCl	210 (10)	216,2 (18)
KCl + AgCl		215,6 (20)
NaBr + AgBr	219 (10)	227,5 (21,5)
KBr + AgBr		226,5 (21)
KJ + AgJ	254 (двойная)	252 (двойная)
KCl + CuCl	269 (35)	272 (28)
	265 (40)	
KBr + CuBr	235 (30)	
KCl + PbCl ₂	273 (12) 196	272 (12,9) ∞ 195
KBr + PbBr ₂	302 (15) 223	304 (17,6) 223,5
KJ + PbJ ₂	— 304 ∞ 265	363,5 (24,4) ∞ 308 273
KCl + KBr (1:1) + + PbCl ₂	289 (21)	291,7 (25,2)
KCl + TiCl	247 5 (10,5) 196 (13,3)	242 (19,3) Вторая
KBr + TiBr	261 (13) 210	: 62,5 (26,5) полоса не
KJ + TIJ	287 (16) 236 218	299,5 (30) определ.

ные ($\lg k = 4,1-4,9$) максимумы, расположенные в области более коротких длин волн, высота которых, оцениваемая величиной коэффициента поглощения k , в 3—4 раза превышает высоту первых максимумов. Следует отметить, что столь значительная величина коэффициента поглощения наблюдается только в случае сложных органических молекул.

Максимумы растворов всегда смещены в среднем на 5—10 $m\mu$ в красную сторону от максимумов соответствующих кристаллов и составляют 10—40 $m\mu$, возрастая в последовательности Cl, Br, J. Например, для $PbCl_4^{2-}$ $\Delta\lambda = 13 m\mu$, для бромидов — 18 $m\mu$ и для иодида — 24 $m\mu$. Даже некоторые детали очертания полос одинаковы в кристалле и растворе.

Такое далеко идущее сходство между полосами, наблюдаемыми в загрязненных тяжелыми металлами кристаллах и в смешанных растворах того же состава, заставляет приписывать их тем же центрам, а именно комплексным ионам $(MNaI_n)^{m-}$.

Максимумы поглощения комплексных ионов в растворах (табл. 5) смещаются в последовательности Cl, Br, J все дальше в сторону длинных волн, причем величина этого смещения, выраженная в частотах при переходе от Cl к Br, меньше, чем при переходе от Br и J* (рис. 9).

* Отношение смещений $\frac{(Cl - Br)}{(Cl - J)}$ имеет для всех комплексов Pb и Ti почти одинаковую величину (0,42 и 0,41); для комплексов Ag это отношение равно 0,35; для $PbNaI^+$, однако, оно равно только 0,26.

Более бедные комплексы PbHal^+ , содержащие только один галоидный анион, получают в насыщенном растворе соли PbHal_2 ,

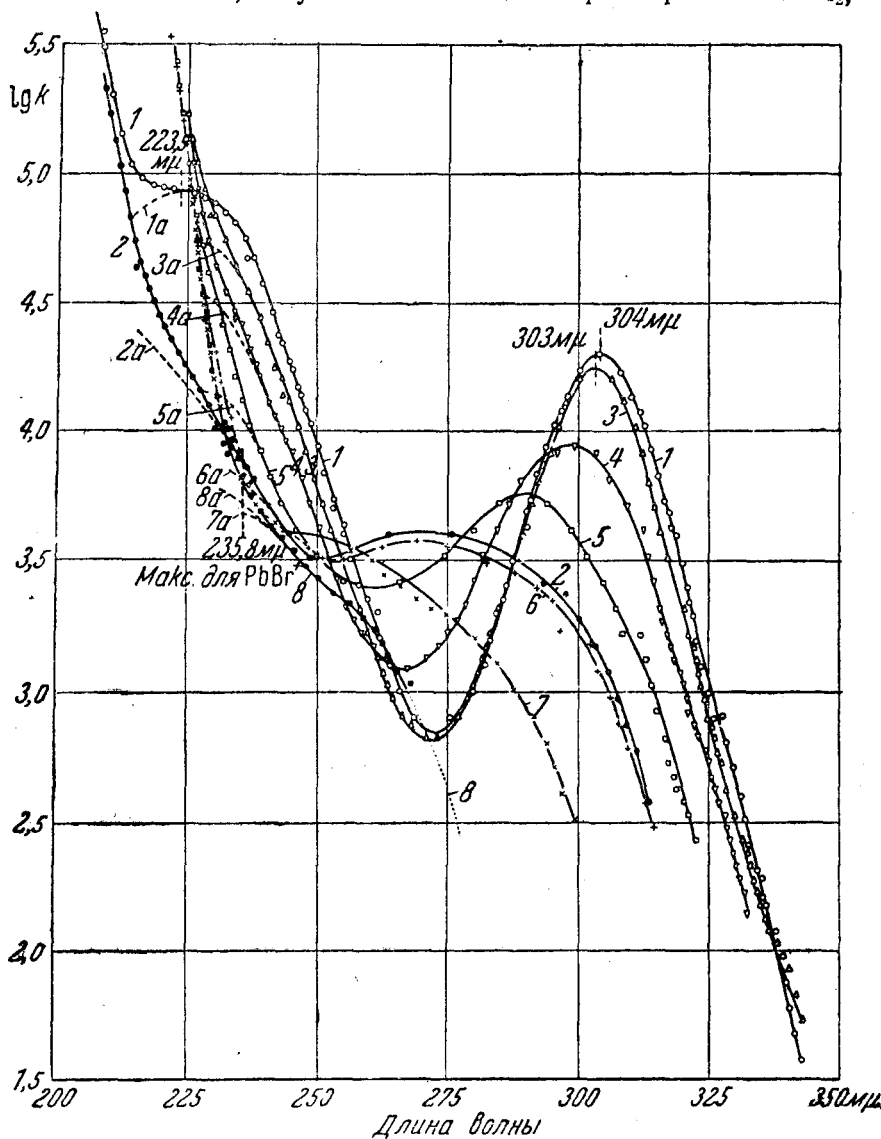


Рис. 7. Переход максимума поглощения PbBr_4^- в максимум поглощения комплексного иона PbBr_4^- (304 μ) при возрастании концентрации ионов Br^- в смешанном растворе $\text{PbBr}_2 + \text{KBr}$.

где, как указывалось, они могут быть обнаружены также криоскопически. В водном растворе PbHal_2 устанавливается именно равно-

весие $\text{Pb}^{++} + \text{Hal}^- \rightleftharpoons \text{PbHal}^+$; в насыщенном растворе преобладают ионы PbHal^+ , и спектр содержит полосу поглощения, принадлежащую последнему; при постепенном разбавлении эта полоса пропадает, заменяясь полосой, принадлежащей иону Pb^{++} . Если измерить коэффициент поглощения одного комплекса PbHal^+ , то можно оптически определить степень ассоциации ионов в растворе при различных его концентрациях*.

Для получения спектра иона PbHal^+ в чистом виде Фромгерц приготовил смешанный раствор PbHal_2 (0,001 моля) + $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ (2 моля), в котором избыток ионов Pb^{++} [из $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$] благоприятствует смещению равновесия $\text{Pb}^{++} + \text{PbHal}_2 \rightleftharpoons 2\text{PbHal}^+$ в правую сторону. Положение этих максимумов приведено в табл. 5. Та же полоса, характерная для PbHal^+ , появляется при постепенном разбавлении концентрированных растворов щелочногалогидных солей, содержащих небольшое количество PbHal_2 в виде примеси. При этом наблюдаются исчезновение резких полос, характерных для PbHal_4^{--} , и постепенный их переход в полосы PbHal^+ . В отличие от предыдущих случаев здесь никакого равновесия между PbHal_4^{--} и PbHal^+ не наблюдается: одна полоса путем постепенного перемещения и расширений непрерывно переходит в другую (рис. 7), не приводя к пересечению кривых поглощения, как это имело место в случае равновесия $\text{Pb}^{++} + \text{Hal}^- \rightleftharpoons \text{PbHal}^+$. Несмотря на смещение и расширение, площадь кривой поглощения F (см. раздел 1), пропорциональная вероятности поглощения света отдельным центром, сохраняет свою величину. Эта вероятность возрастает в последовательности Cl , Br , J . Для бромных комплексов Ag^+ и Cu^+ вероятность примерно в два раза больше, чем для хлорных комплексов тех же катионов. При всех описываемых здесь изменениях степени ассоциации ионов не было обнаружено каких-либо указаний на существование недиссоциированных молекул PbHal_2 в растворе; ни один из наблюдаемых характерных максимумов не может быть ей приписан, хотя по аналогии с солями HgHal_2 (см. раздел 7), для которых спектр поглощения газообразных и растворенных молекул практически совпадает, спектр поглощения молекулы PbHal_2 должен был бы наблюдаться примерно в той же области.

Аналогично галогидным солям свинца ведут себя галогидные соли двухвалентного катиона $+^{8,15}\text{Sn}$ и одновалентных катионов $^{8,11}\text{Ag}^+$, Cu^+ , Tl^+ , положение максимумов комплексных ионов которых приведено в табл. 5. Спектр поглощения насыщенных водных рас-

* Такое спектральное измерение степени ассоциации было произведено в данном простом частном случае Фромгерцем и Кун-Ху-Ли¹⁴. Степень ассоциации насыщенного раствора PbCl_2 (около 0,03 N), т. е. отношение концентрации ионов PbCl^+ к общей концентрации соли PbCl_2 , равна 0,3, уменьшаясь с разбавлением. Для насыщенных растворов PbBr_2 (около 0,02 N) и PbJ_2 (0,001 N) степень ассоциации $\beta = \frac{\text{PbHal}^+}{\text{PbHal}_2}$ равна соответственно 0,3 и 0,6.

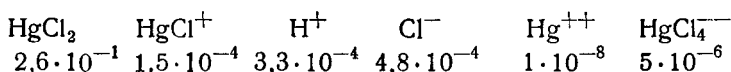
творов таллиевых солей * обнаруживает максимумы поглощения, принадлежащие только гидратированным ионам Tl^+ и Hal^- . Только в случае $TlCl$ было отмечено на основании спектральных и криоскопических данных присутствие около 1% ассоциированных ионов, природу которых выяснить не удалось ввиду их ничтожной концентрации. Таким образом галоидные соли таллия следует считать в водных растворах полностью диссоциированными на ионы.

При растворении солей таллия в растворах щелочногалоидных солей появляются характерные максимумы, приведенные в табл. 5 и 6, приписываемые комплексам $TlHal_3$ —¹¹. Как и в случае комплексов иона Pb^{++} , кроме этих максимумов, имеются также вторые значительно более высокие максимумы, лежащие в более коротком ультрафиолете; установить длину волны последних оказалось затруднительным ввиду присутствия сильного сплошного фона поглощения в этой области. При разбавлении основного раствора щелочногалоидной соли эти максимумы испытывают постепенное понижение, расширение и переходят в максимумы гидратированного иона Tl^+ , характерные для водного раствора таллиевых солей. Никаких точек пересечения кривых поглощения, характерных для равновесия между комплексными ионами двух различных степеней ассоциации, здесь не наблюдается. Поведение комплексных ионов таллия, таким образом, схоже с поведением ионов свинца, с тем отличием, что при разбавлении не образуется промежуточный комплексный ион, аналогичный иону $PbHal^+$. Меньшая склонность катиона таллия к ассоциации объясняется его меньшим деформирующим действием, связанным с его большим размером. На меньшую прочность комплексных ионов $TlHal_3$ — указывает также большая ширина максимумов поглощения по сравнению с максимумами ионов $PbHal_4$ — (табл. 6). Большая ширина максимума поглощения указывает на большую подверженность внешним влияниям электронной конфигурации поглощающей системы. Как в случае солей свинца, нет никаких указаний на присутствие в растворе нейтральной молекулы, в данном случае $TlHal$, как промежуточной стадии между гидратированным катионом разбавленного раствора и тем же катионом, предельно насыщенным присоединением галоидных анионов из раствора щелочногалоидной соли.

В водных растворах галоидных солей двухвалентной меди при возрастании концентрации галоидных ионов свыше 2 моль/л обнаруживается смещение характерных полос, приписываемых комплексам $CuHal_4$ —, в красную сторону; наряду с этим появляются в области более длинных волн новые широкие полосы, которые следует, повидимому, приписать более сложным, возможно, многоядерным, комплексам. Аналогичные широкие максимумы, лежащие отчасти и в видимой области, возникают и в смешанном растворе солей $CuHal_2 + CuHal$ в концентрированном растворе различных щелочногалоидных солей ¹⁵.

* $TlCl$ (0,01 N), $TlBr$ (0,002 N), TlI (0,0002 N).

7. В отличие от слабо деформирующих ионов Tl^{+} и Pb^{++} , катионы Cd^{++} , Zn^{++} и в особенности Hg^{++} дают в водных растворах не только прочные комплексы предположительного состава $HgHal_4^{--}$ и $CdHal_4^{--}$, но также и нейтральные молекулы $HgHal_2$ и $CdHal_2$ ^{12, 14, 15}. В последнем сказывается преобладание гомеоплярного рода связи в этой группе галоидных соединений. Насыщенный водный раствор $HgCl_2$ имеет, например, на основании криоскопических данных следующий состав (в молях на литр):



т. е. практический состоит из недиссоциированных молекул. Соль HgJ_2 , отличающаяся меньшей растворимостью, чем $HgCl_2$, дает $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л недиссоциированных молекул в насыщенном растворе¹⁴.

Комплексные ионы предположительного состава $MHal_4^{--}$ * получаются также при растворении галоидных солей Hg , Cd и Zn в растворах щелочногалоидных солей. При этом, вместо полос поглощения недиссоциированной молекулы появляется в области более длинных волн максимум, характерный для комплекса (рис. 8а)**.

В табл. 7 приведены длины волн максимумов, а также величина коэффициента поглощения для растворов ртутногалоидных солей в воде и иодистом калии.

ТАБЛИЦА 7

Длина волны (в $m\mu$) первых максимумов растворов ртутно-галоидных солей

Растворитель	HgJ_2		$HgBr_2$		$HgCl_2$		Носитель спектра
	λ_{max}	$lg k_{max}$	λ_{max}	$lg k_{max}$	λ_{max}	$lg k_{max}$	
H_2O	265	3,6	226	3,6	<200	—	Молекула
Раствор $KHal$	323	4,4	245	4,5	228	4,5	Комплекс-ион $HgHal_4^{--}$

Обращает на себя внимание, что максимумы поглощения комплексов значительно выше максимумов неразложенных молекул. Кроме того, следует отметить, что за исключением иодидов, максимумы комплексов более узки, чем максимумы молекулярного спектра.

* Возможен также состав $MHal_3^{-}$; непосредственными измерениями обнаруживались ионы $Hg_2Cl_6^{--}$ и $Hg_2Cl_5^{--}$. Склонность к комплексообразованию возрастает для иодидов.

** См. рис. 5 в обзоре Фромгерца¹².

Большая прочность комплекса в случае бромидов и иодидов по сравнению с хлоридами обнаруживается в том, что при уменьшении концентрации галоидных ионов, достигаемом разбавлением основного раствора, максимумы поглощения бромидных и иодидных комплексов исчезают медленнее, чем для хлоридов. Большая прочность всех этих комплексов следует из того факта, что даже при разбавлении 1:5000 положение и контур полос поглощения остаются практически неизменными. При дальнейшем разбавлении максимум, характерный для комплексного иона, исчезает, и постепенно появляется поглощение, характерное для неразложившейся молекулы HgHal_2 или CdHal_2 . В случае солей ртути при таком изменении спектра кривые поглощения обнаруживают общую точку пересечения, указывающую на наличие равновесия между двумя дискретными образованиями, т. е. $\text{HgHal}_2 + 2\text{Hal}^- \rightleftharpoons \text{HgHal}_4^{2-}$. В случае солей Cd, однако, такой точки пересечения нет, что указывает на плавный переход от координационного иона CdHal_4^{2-} , путем постепенного отщепления галоидных ионов, к молекуле CdHal_2 , без образования сколько-нибудь стабильных промежуточных комплексов определенного состава.

Для солей ZnHal_2 только в случае ZnJ_2 наблюдается комплексообразование с появлением максимума у 238 $\text{м}\mu$. Для ZnBr_2 и, особенно, ZnCl_2 , кроме полос гидратированного аниона, не наблюдается никаких других полос, свидетельствующих об образовании комплексов, даже при растворении этих солей в растворах щелочно-галоидных солей. Катион Zn^{++} занимает, таким образом, промежуточное место между катионами щелочных и щелочноземельных металлов и рассматриваемыми здесь катионами тяжелых металлов.

Как уже упоминалось выше, склонность к комплексообразованию возрастает в последовательности $\text{Zn} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Hg}$ и $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$. Образование комплексов в растворах может быть обнаружено независимым путем с помощью спектров Рамана, дающих в этих случаях колебательные кванты получившейся системы ³¹.

ТАБЛИЦА 8

Рамановские спектры растворов солей HgHal_2

Молекула	Растворитель	ω (см ⁻¹)	Растворитель	ω (см ⁻¹)	$\frac{\omega(\text{HgHal}_4^{2-})}{\omega(\text{HgHal}_2)}$
HgCl_2 {	Уксусный эфир . . .	331	Возные растворы KCl	266	0,83
	H_2O	320			
HgBr_2	Уксусный эфир . . .	205	KBr	166	0,81
HgJ_2	Абсолютный спирт . .	150	KI	126	0,82

Водный раствор HgCl_2 и растворы HgBr_2 и HgJ_2 в уксусном эфире и спирте* дают единичные частоты колебания, несомненно, принадлежащие молекулам HgHal_2 . При растворении этих же солей в растворах галоидных солей калия появляются новые также единичные частоты колебания, составляющие с довольно большим постоянством 0,8 предыдущих (табл. 8).

Для CdJ_2 рамановский спектр указывает на образование комплексов неопределенного состава (широкая полоса в спектре) уже в концентрированном водном растворе этой соли, но особенно резкая рамановская частота появляется только при растворении в КJ. Определенная частота в рамановском спектре наблюдается для CdJ_2 также в спиртовом растворе (молекула CdJ_2)**.

Детальное исследование спектра поглощения растворенных молекул HgHal_2 , CdHal_2 и ZnHal_2 было произведено Шейбе и Ледерле^{32, 33}. Ввиду слабой растворимости этих солей в воде в качестве растворителя приходилось брать большей частью этиловый спирт. При сравнении с водными растворами это обстоятельство не вносит существенного затруднения, так как замена спирта водой вызывает сравнительно небольшое смещение максимумов поглощения, принадлежащих MHal_2 и MHal_4^- , на 3—6 μ в ультрафиолетовую сторону.

На рис. 8b даны кривые поглощения спиртовых растворов HgJ_2 , CdJ_2 и ZnJ_2 при средних концентрациях.

Принадлежность этих максимумов неразложенным молекулам MHal_2 следует из близкого совпадения их положения с максимумами спектра поглощения газообразных молекул MHal_2 ³⁴. Такая неизменность спектра при переходе молекулы в раствор находит свое объяснение в том, что эти молекулы связаны силами гомеопольярного происхождения и представляют собой в нормальном состоянии валентно-замкнутые электронные системы, мало подверженные электростатическим влияниям со стороны молекул растворителя. Далее, процесс поглощения света этими молекулами приводит их не в новое устойчивое электронное состояние, которое могло бы испытать сильное искажение со стороны растворителя, а вызывает их диссоциацию на $\text{MHal} + \text{Hal}$. Наличие одинаковых максимумов поглощения как в парах, так и в растворах хорошо согласуется с представлением о таком процессе диссоциации, идущем в растворе. Второй максимум HgJ_2 , расположенный в сторону больших частот, примерно в 5 раз выше первого максимума. По своему положению он хорошо совпадает с областью длин волн, вызывающих распад газообразной молекулы HgJ_2 на возбужден-

* Выбор новых растворителей вызван ничтожной растворимостью последних солей в воде.

** При разбавлении растворов CdJ_2 и ZnJ_2 до 10^{-4} нормального появляется полоса сольватированного иона J^- ; для HgJ_2 такого разбавления еще недостаточно для диссоциации. При очень высоких концентрациях спиртовых растворов, как уже упоминалось, наблюдается комплексобразование ионов MHal_4^- .

ный радикал HgJ^* и атом J. Аналогичное относится к HgBr_2 , где, однако, ввиду смещения всего спектра поглощения в сторону коротких длин волн подъем ко второму, более высокому максимуму только намечается.

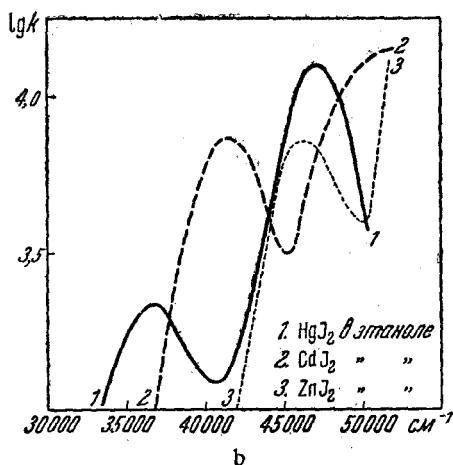
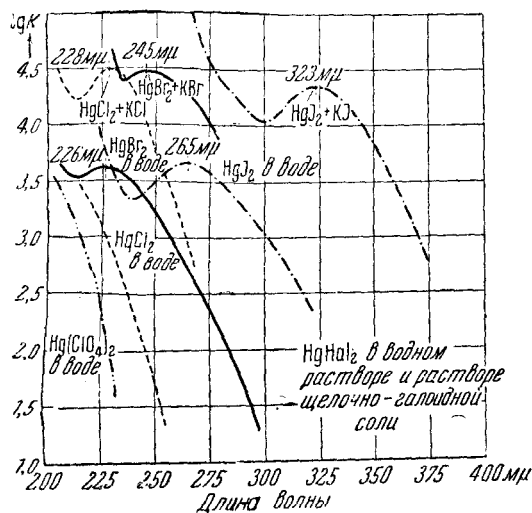


Рис. 8. Максимумы поглощения галогидных солей ртути и кадмия в различных растворителях

В табл. 9 дано сопоставление максимумов поглощения молекул MnHl_2 в парах и в растворах³⁸.

Галогидные соединения металлов V группы Bi и Sb гидролизуются в водных растворах, но в этиловом эфире можно получить спектр неразложившейся молекулы BiBr_3 , состоящий из широкого максимума,

ТАБЛИЦА 9

Сопоставление положений максимумов поглощения молекул $M\text{NaI}_2$ в газообразной фазе и в растворах

Молекула	Вакуум		Растворитель			
	λ ($m\mu$)	ν (eV)	H_2O		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
			λ ($m\mu$)	ν (eV)	λ ($m\mu$)	ν (eV)
HgJ_2	268	4,60	265	4,67	272,5	4,53
	224	5,50	—	—	217,5	5,63
HgBr_2	224	5,50	226	5,46	233	5,30
CdJ_2	262	4,70	—	—	242	5,10
	223	5,54	—	—	<190	—
CdBr_2	227	5,70	—	—	211	5,85
	197,6	6,26	—	—	—	—
ZnJ_2	221	5,62	—	—	217	5,70

точно совпадающего с максимумом поглощения паров BiBr_3 . Аналогичное совпадение имеет место и для BiCl_3 ⁶⁵.

8. Из рассмотренного выше экспериментального материала следует, что при наличии в растворе избытка галогенных ионов катионы тяжелых металлов вступают с ними в соединение, образуя комплексы вполне определенного состава, дающие характерные узкие максимумы в спектре поглощения и определенные частоты колебания, обнаруживаемые в рамановских спектрах. Такие комплексы образуются тем легче и являются тем более прочными, чем больше деформирующее действие катионов, т. е. чем меньше размеры и чем больше заряд катиона. Далее, легкость образования комплекса возрастает с увеличением поляризуемости аниона, т. е. в последовательности $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$. В этой же двойной последовательности смешаются и характерные максимумы поглощения, принадлежащие комплексам, все более в красную сторону. На рис. 9 приводится в энергетической шкале (электрон-вольты) положение максимумов поглощения для рассмотренных выше комплексов, а также для гидратированных катионов. Данные взяты из табл. 2 и 5. Катионы с электронной оболочкой редкого газа, даже в том случае, если эти катионы имеют малые размеры (например, Li^+), не дают таких комплексов. Для их образования существенно, чтобы внешняя оболочка катиона состояла из 10 электронов d , т. е. представляла собой систему, менее инертную в химическом отношении, чем замкнутая оболочка типа редкого газа. В случае катионов Hg^{++} , Cd^{++} , Zn^{++} их взаимодействие с анионами галоида имеет настолько тесный характер,

что в растворах средней концентрации существуют нормальные недиссоциированные валентно-связанные молекулы $M\text{HAl}_2$.

Если сравнить положение максимумов хлоридных комплексов, приведенных на рис. 3, с положением максимумов соответствующих гидратированных катионов, обращает на себя внимание их сравнительно небольшое отличие: максимумы комплексов для катионов с единичным зарядом смещены приблизительно на 0,6 eV в стороны меньших энергий от максимумов гидратированных катионов. Для катионов с двойным зарядом это смещение составляет около 1,5 eV. Отличие в положении максимумов поглощения для хлоридных комплексов и гидратированных катионов значительно

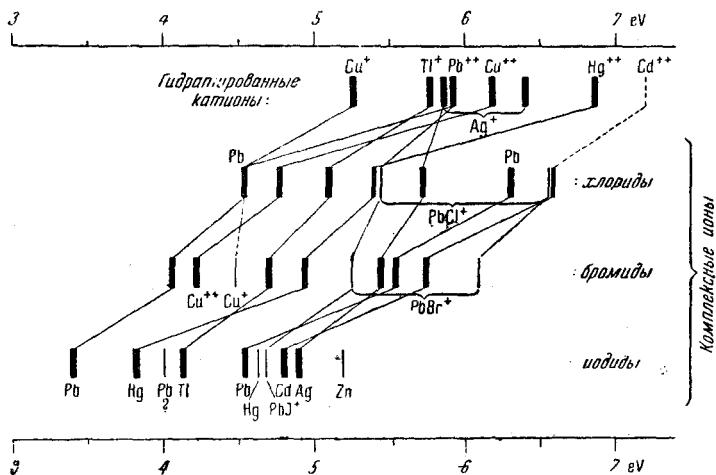


Рис. 9. Положение максимумов поглощения гидратированных катионов и их комплексных галогидных ионов

меньше, чем отличие в положении для гидратированных катионов, с одной стороны, и газообразных катионов, с другой. Действительно, разность в последнем случае составляет от 2 до 10 eV (табл. 3).

Максимумы бромидных и йодидных комплексов смещены все дальше в красную сторону, причем смещение для йодидов достигает уже значительных размеров (рис. 9).

Это явление можно трактовать, следуя Фаянсу, различной деформируемостью анионов и различием в деформирующем действии катионов. Для катионов с двойным зарядом смещение максимума поглощения значительно больше, чем для катионов с одиночным зарядом.

Таким образом замена оболочки молекул воды, окружающих гидратированный катион, ионами хлора не вызывает сколько-нибудь существенного изменения спектра. Рассматривая в разделе 2 спектр гидратированных катионов тяжелых металлов, мы признали, что значительное его смещение по сравнению со спектром свободного катиона может быть объяснено допущением более тесного взаим-

ного проникновения электронных систем катиона и молекул воды, чем это возможно при чисто внешнем электростатическом взаимодействии и сравнительно слабых деформациях участников. Тем более такое тесное взаимодействие должно иметь место для ионов хлора и, во все возрастающей степени, для ионов брома и иода. Анионы галоидов вытесняют оболочку воды, сформировавшуюся около гидратированного катиона, и вступают в непосредственную связь с последним, так как энергия этой связи больше энергии гидратации катиона.

В галоидных комплексах электроны, требующиеся катиону для завершения его внешней структуры, доставляются ему легко поляризуемыми анионами. В гидратированных катионах эту функцию выполняют менее легко поляризуемые молекулы воды. В том и другом случаях образуется новая электронная система, обладающая энергетическими уровнями, отличными, разумеется, от уровней свободного катиона. Выделить в такой общей связующей электронной системе индивидуальные оболочки отдельных ионов, составляющих комплекс, представляется затруднительным. Если связь в комплексе имеет, действительно, гемеоплярную природу, то заранее обречены на неудачу попытки локализации полос поглощения в определенных ионах.

Фромгерц, тем не менее, полагает¹¹, что первый максимум поглощения галоидного комплекса принадлежит катиону, а второй, значительно (в 3,5—4 раза) более высокий максимум, лежащий в сторону более коротких длин волн, — иону галоида. При соединении гидратированных ионов в комплекс происходит уменьшение их частот поглощения. Это объясняет по его мнению прежде всего то обстоятельство, что смещение в красную сторону максимумов поглощения различных комплексов при замене катиона и анионов сохраняет ту же последовательность, какая наблюдается для гидратированных катионов и анионов (рис. 9). Близость первых максимумов поглощения комплексов максимумам поглощения гидратированных катионов и сходство их внешнего вида (наличие раздвоения в случае Ag^+) являются, по мнению Фромгерца, достаточным доводом для приписания первых максимумов комплексов электронному переходу в катионе. С другой стороны, необычная высота вторых максимумов поглощения должна быть, по его мнению, сопоставлена наличию в комплексе нескольких одинаковых центров поглощения, т. е. ионов галоида. Действительно, в отличие от PbHal_4 — в случае одногалоидного иона PbHal^+ первый и второй максимумы имеют примерно одинаковую высоту. Кроме того, второй максимум для PbJ_4 — и TiJ_3 — двойной, с тем же расстоянием между составляющими, какое имеет место для J^- .

Однако все эти доводы не являются вполне убедительными. Структурное сходство полос гидратированного катиона с первыми максимумами галоидных комплексов вызвано скорее тем обстоятельством, что оболочка из молекул воды, окружающая гидратированный катион, создает с внешними электронами катиона такую

же электронную конфигурацию, какая создается оболочкой из галоидных ионов.

Возрастание коэффициента поглощения при переходе к более далеким ультрафиолетовым максимумам—есть явление общего порядка, встречаемое и у молекулярных систем, притом не обладающих повторяющимся несколько раз структурным элементом. Возможно, что вторые более далекие ультрафиолетовые максимумы поглощения комплексов связаны с процессом отрывания электрона или отщепления целого атома галоида.

Наконец, сам Фромгерц⁸ указывает, что максимум поглощения комплекса Ag_2J^* , содержащего два катиона Ag^{+*} , имеет ту же высоту, что и максимум комплекса AgJ_2^- . Если бы это поглощение принадлежало катиону, то следовало бы ожидать, что поглощение будет в два раза более интенсивным в первом случае. Фромгерц находит выход из этого затруднения в том, что приписывает поглощение не катиону Ag^+ , а связям $\text{Ag}-\text{J}$, число которых в обоих случаях одинаково ($\text{Ag}-\text{J}-\text{Ag}$ и $\text{J}-\text{Ag}-\text{J}$). Такое утверждение равнозначно признанию гомеополярной связи в этих комплексах. Однако в дальнейшем Фромгерц^{11, 13} отказывается от этого объяснения на основании того факта, что смешанный комплекс PbBr_2Cl_2 —** дает лишь одну полосу поглощения при 291,7 $m\mu$, занимающую промежуточное положение между полосами PbCl_4 — (272 $m\mu$) и PbBr_4 (304 $m\mu$). По его мнению существование двух различных гомеополярных связей $\text{Pb}-\text{Cl}$ и $\text{Pb}-\text{Br}$ в комплексе должно было бы привести к двум различным максимумам поглощения, и этот довод он считает решающим. Однако против этого соображения можно возразить, что координационная связь ионов в комплексе, если она и гомеополярна, то наверно отличается от обычного насыщения главных валентностей иона. Особенно в случае симметрично построенных координационно-насыщенных многогалоидных комплексов с замкнутой структурой следует ожидать нелокализованной гомеополярной связи. Такое предположение хорошо объясняет резкость полос поглощения, т. е. малую ширину максимумов, сравнимую с той, которая наблюдается у тех же комплексов в кристаллах.

Наряду с такой нелокализованной гомеополярной связью в этих комплексах существует, разумеется, и весьма сильное взаимодействие электростатической природы.

Электростатическая связь участников комплекса, сопровождающаяся малой их деформацией, исключается потому, что спектр поглощения комплексов сильно отличается по своему положению от спектра свободных ионов. Следовательно, для

* Комплексный ион Ag_2J^+ получается при растворении AgJ в концентрированном растворе AgClO_4 , дающем как указывалось раньше, ионы Ag^+ . Максимум поглощения этого комплексного иона находится при 245,5 $m\mu$.

** Точнее, $\text{Pb}^{++}\text{Cl}_m\text{Br}_n^-$, так как состав комплекса не известен; такой комплекс получается растворением PbBr_2 в насыщенном смешанном растворе $\text{KCl} + \text{KBr}$.

объяснения наблюдаемого сильного смещения спектра электростатическими влияниями необходимо допустить сильную деформацию электронных оболочек ионов, составляющих комплекс, что, однако, равносильно допущению гомеополярной или ковалентной связи.

Естественно, что от этого общего случая возможны отклонения как в сторону приближения к чисто электростатическому типу связи, так и в сторону чисто гомеополярной связи. Возможно также, что оба рода связи присутствуют в данном комплексе раздельно. Так например, Фромгерц* полагает, что комплекс AgHal_2^- имеет структуру $\text{AgHal} \cdot \text{Hal}^-$, где AgHal — валентно-связанная, гомеополярная молекула, обладающая, несомненно, значительной величиной дипольного момента, а Hal^- — ассоциированный с этой молекулой ион галоида. В результате их взаимодействия область спектра поглощения молекулы AgHal , известная для паров этого соединения, смещена в ультрафиолетовую сторону. То же самое имеет место для комплексных ионов Hal_3^- в растворах, которые рассматриваются обычно как присоединение иона Hal^- к недиссоциированной гомеополярной молекуле Hal_2 **. В результате воздействия отрицательно заряженного иона спектр ковалентной молекулы передвигается в ультрафиолетовую сторону. В табл. 10 сопоста-

ТАБЛИЦА 10

Максимумы поглощения (в $m\mu$) трехгалоидных комплексных ионов $\text{Hal}_2 \cdot \text{Hal}^-$ и газообразных молекул Hal_2

(Числа в скобках дают спектральное положение максимумов в электрон-вольтах)

$\text{Hal}_2 \cdot \text{Hal}^-$	Hal_2 (gas)
$\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl}^-$ 233 (5,30)	Cl_2 338 (3,66)
$\text{Br}_2 \cdot \text{Cl}^-$ $\text{Br}_2 \cdot \text{Br}^-$ 230 (5,36) 265 (4,66)	Br_2 415 (2,97)
$\text{J}_2 \cdot \text{Cl}^-$ $\text{J}_2 \cdot \text{J}^-$ — ? 290 (4,26)	J_2 500 (2,47)
245 (5,04) 358 (3,45)	700 (1,76)

влены максимумы поглощения гидратированных комплексных ионов $\text{Hal}_2 \cdot \text{Hal}^-$ с максимумами поглощения газообразных молекул Hal_2 . Следует отметить, что при растворении в индифферентных жидкостях (бензол, гексан) максимум поглощения галоидных молекул сохраняет примерно то же положение, какое он имел для газообразного состояния. Для дипольных растворителей максимум сме-

* См. ссылку 11.

** Такие ионы получают всегда в водных растворах средних и сильных электролитов при избытке галоидных ионов, особенно в присутствии растворенного кислорода.

щется на 50—60 $m\mu$ в ультрафиолетовую сторону по отношению к положению в гексане.

На рис. 9 даны положения (в энергетической шкале) максимумов поглощения комплексных галоидных ионов, газообразных галоидных молекул и гидратированных галоидных ионов (см. раздел 9).

Расстояние между максимумами поглощения газообразной молекулы иода, равное в энергетической шкале 0,8 eV, хорошо воспроизводится в комплексных ионах, содержащих иод.

Совершенно аналогичное смещение спектра газообразных молекул J_2 и Br_2 в ультрафиолетовую область наблюдается при адсорб-

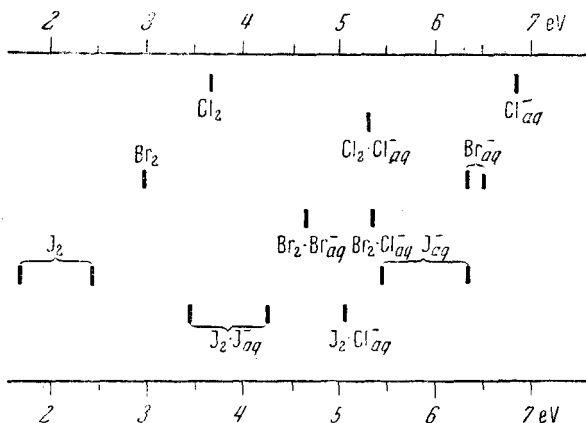


Рис. 10. Положение максимумов поглощения комплексных галоидных ионов Hal_3^-

ции этих молекул на кристаллическом CaF_2 , причем есть ряд оснований предполагать, что адсорбция происходит на ионах F^- . В спектре поглощения адсорбированных молекул J_2 и Br_2 , состоящем из двух максимумов, проявляется энергетический интервал, характерный, именно, для J_2 и Br_2 ⁸⁵. Таким образом в этом случае нет никаких оснований сомневаться, что поглощение света происходит в деформированной молекуле, а не ионе галоида*.

Аналогичной интерпретации могут подвергнуться и максимумы поглощения рассмотренных выше галоидных комплексных ионов

* Можно было приписать максимумы комплексных ионов $Hal_3 \cdot Hal^-$ не молекуле Hal_3 , а иону Hal^- , входящему в состав комплекса. В этом случае наблюдаемые максимумы должны быть сопоставлены максимумам поглощения гидратированных анионов Hal^- , из которых они могут быть получены смещением в красную сторону (рис. 10). Такое толкование спектра J_3^- дается Бонгеффером и Гартеком, которые считают, что под действием света происходит процесс: $J_3^- \rightarrow J_2^- + J(J')$ и что поглощение происходит в ионе J^- . Решающим доводом в пользу этой интерпретации было бы наличие двух максимумов, отстоящих на величину иодного интервала (0,94 eV) в случае комплексов $Cl_3 \cdot J^-$ и $Br_2 \cdot J^-$.

тяжелых металлов: $M\text{Hal}_2^-$, $M\text{Hal}_3^{--}$ и $M\text{Hal}_4^{---}$. Их можно также попытаться трактовать как спектр поглощения гомеополарной молекулы $M\text{Hal}$ или $M\text{Hal}_2$ (известной для газообразного состояния этой молекулы), подвергшийся смещению в ультрафиолетовую сторону в результате присоединения галоидных ионов *. На рис. 11

ТАБЛИЦА 11

Максимумы спектра поглощения галоидных соединений в газообразном состоянии

Соединение \ Hal	Cl		Br		I		Примечания
	λ ($m\mu$)	ν (eV)	λ ($m\mu$)	ν (eV)	λ ($m\mu$)	ν (eV)	
AgHal	317	3,90	319	3,88	321	3,84	Электронный переход дискретного спектра поглощения (полоса 0,0)
ZnHal ₂	—	—	—	—	221 196	5,61 6,30	У хлоридов и бромидов сплошное поглощение в коротковолновом ультрафиолете
CdHal ₂	—	—	(227) 197,5	(5,7) 6,26	262 223 207,5	4,71 5,54 5,95	У хлоридов сплошное поглощение в коротковолновом ультрафиолете
HgHal ₂	181	6,82	224 195	5,52 6,33	268 224 162	4,60 5,51 6,40	
TlHal	322	3,84	343	3,60	381	3,24	Электронный переход дискретного спектра поглощения (полоса 0,0)
PbHal ₂	364 325 267	3,39 3,80 4,62	(414) 308 (247)	(2,98) 4,01 (5,0)	(518,5) 400,5 288 238	(2,38) 3,08 4,29 5,19	

* В согласии с такой интерпретацией находится, между прочим, тот факт, что частота колебания в комплексе HgHal_4^{--} — мало отличается от частоты колебания молекулы HgHal_2 в растворе (обе частоты определены из рамановского спектра), а именно: первая составляет около 0,8 второй (табл. 8).

сделана такая попытка сопоставления. Данные для газообразных молекул приведены в табл. 11.

Для галоидных соединений Zn, Cd и Hg на рис. 11 дано также положение максимумов соответствующих солей в спиртовом растворе (табл. 9).

Как видно из рис. 11, максимумы комплексных полигалоидных ионов Ag, Ti и Pb смещены в сторону больших энергий по сравнению с электронными переходами газообразных галоидных молекул, причем сохраняется не только последовательность расположения максимумов хлорид-бромид-йодид, но также и относительная величина интервалов J — Br, Br — Cl; абсолютная величина этих

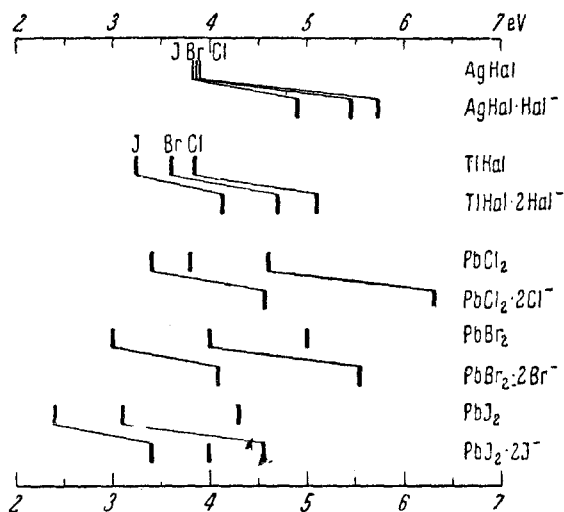


Рис. 11а. Сопоставление максимумов поглощения газообразных и растворенных молекул с максимумами поглощения комплексных галоидных ионов тех же металлов

интервалов больше для комплексных ионов. Таким образом комплексные полигалоидные ионы Ag, Ti и Pb можно было бы рассматривать как гомеополярные молекулы AgHal , TiHal и PbHal_2 , возмущенные электростатическим действием избыточных отрицательных ионов галоида. Структура комплексов изобразится в этом случае, как: $\text{AgHal} \cdot \text{Hal}^-$, $\text{TiHal} \cdot \text{Hal}^-$, $\text{PbHal}_2 \cdot \text{Hal}^-$.

Для комплексных ионов металлов Zn, Cd и Hg максимумы смещены в сторону меньших энергий по отношению к максимумам молекул MHal_2 , а потому интерпретация спектра, данная выше для комплексов Ag, Ti и Pb, неприменима в этом случае. Очевидно, в комплексах металлов Zn, Cd, Hg связь между составляющими лишь одного типа.

Смещение спектра, т. е. искажение энергетических уровней, слишком обширная тема, чтобы ее можно было исчерпать в этом обзоре, посвященном другому вопросу.

По спектрам поглощения комплексных ионов Cr, Fe, Ni, Pd, Pt и др., содержащих не только галоидные анионы, но также радикалы (CN) и даже целые молекулы (NH₃, NO₂), имеется в настоящее время обширная литература, обзор которой мог бы составить содержание целой статьи. Отсылаем интересующихся к посвященным этому вопросу работам ³⁶.

На основании изложенного в предыдущих параграфах, мы приходим к выводу, что элементарный процесс, происходящий в гидра-

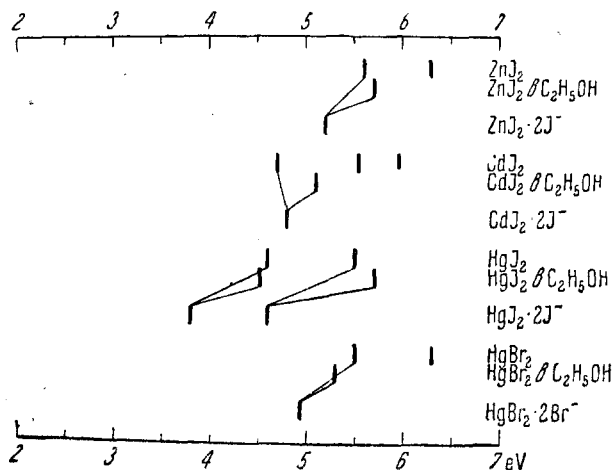
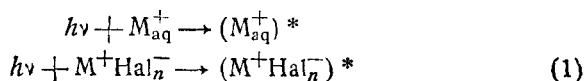


Рис. 11b. См. рис. 11a.

тированных катионах и в полигалонидных комплексных ионах под действием света в рассматриваемой области спектра поглощения, заключается в переходе общей электронной системы этих ионов с нормального на некоторый возбужденный уровень энергии, что может быть записано следующим образом:



Поглощение гидратированных анионов

9. Спектр поглощения гидратированных галоидных анионов (Hal_{aq}^{-}) получается в чистом виде в растворах сильных электролитов, т. е. растворах галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов, полностью диссоциированных на ионы ^{32, 37, 8}. В случае галоидных солей тяжелых металлов он получается только в очень разбавленных растворах и при том вместе со спектром гидратированного катиона, попадающим примерно в ту же спек-

тральную область ¹¹⁻¹⁵. Существенной особенностью спектра поглощения сольватированного галоидного аниона является наличие двух высоких максимумов поглощения с интервалом $\Delta\nu$, хорошо совпадающим с разностью термов нормального и метастабильного атома галоида (табл. 12 и рис. 12)³⁸.

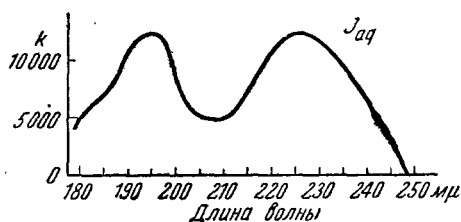


Рис. 12. Спектр поглощения гидратированного иона I^- .

Собственно, только в случае иона иода наблюдаются отчетливо разделенные максимумы; в случае иона брома наблюдается только один максимум, который, однако, можно представить как слияние двух максимумов, отстоящих на величину атомного интервала $\Delta\nu \approx 4000 \text{ см}^{-1}$. В случае иона Cl^- и, тем более, F^- разность атомных термов настолько мала, что обнаружить какое-либо раздвоение максимума не представляется возможным.

Аналогичные двойные максимумы поглощения с интервалом частот, соответствующим разности термов галоидного атома, наблюдаются в кристаллах галоидных солей щелочных металлов⁴⁰. Максимумы в водных растворах смещений, однако, в среднем на 30 $m\mu$ в красную сторону от положения максимумов в кристаллах.

Как в том, так и в другом случае это наличие максимумов поглощения с интервалом частот, характерным для уровней энер-

ТАБЛИЦА 12

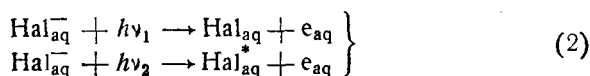
Максимумы спектра поглощения гидратированных галоидных анионов

Hal^-	λ ($m\mu$)	ν (eV)	$\lg k_{\max}$	$\Delta\nu$ (см^{-1})	Разность термов атомов Hal	
					см^{-1}	кг кал
Cl^-	181	6,84	$\sim 4,0$	—	885	2,5
Br^-	~ 190	6,50	4,03	~ 3000	3680	10,5
	195	6,34	4,04			
I^-	194	6,35	4,1	~ 4000	7600	21,7
	226	5,46	4,1			

гии атома галоида, дает ключ к интерпретации процесса, вызываемого поглощением света: очевидно, под действием света происходит тем или иным путем выделение атома галоида в нормальном или метастабильном его состоянии. Заметим, что оба состояния являются составляющими одного и того же дублетного терма ($^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$), мало разнящимися энергетически. Поэтому нет оснований ожидать какого-либо специфического отличия их поведения.

Остается выяснить, в чем же заключается этот процесс выделения атома галоида в растворе.

Первое объяснение, данное Франком и Шейбе³⁸, заключалось в том, что под действием света происходит фотоионизация, т. е. отрывание электрона от гидратированного иона галоида Hal_{aq} — с превращением его в атом галоида либо в нормальном (первый максимум поглощения), либо в метастабильном (второй максимум) состоянии:

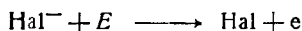


(Hal_{aq}^* — гидратированный метастабильный атом галоида).

Энергия, требующаяся для отрыва электрона от иона галоида в газообразном состоянии, т. е. так называемая энергия сродства атома галоида к электрону, в настоящее время хорошо известна (табл. 13).

ТАБЛИЦА 13

Энергия отрыва электрона от газообразного иона галоида^{41*}



	Cl^-	Br^-	I^-
E (eV)	3,75	3,53	3,22
E (ккал)	86	81	74

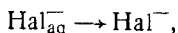
Для гидратированного иона прочность связи электрона с атомом галоида, а следовательно, энергия отрыва E_{aq} будет уже иной. Для ее подсчета Франк и Шейбе³⁸ воспользовались следующим циклом, изображенным наглядно в виде энергетической диаграммы для иона иода на рис. 13.

* Фервей и де-Бур⁴² дают следующие значения (в ккал), основывающиеся на более точных данных:

83 (Cl^-), 77,2 (Br^-), 69,9 (I^-)

Этот процесс складывается из следующих ступеней:

1) для перевода иона из раствора в газообразное состояние, т. е. для процесса



требуется затрата энергии гидратации, равная H ;

2) для отрыва электрона от газообразного иона необходима энергия сродства E ; в результате получаем систему из свободного атома Hal и электрона e ;

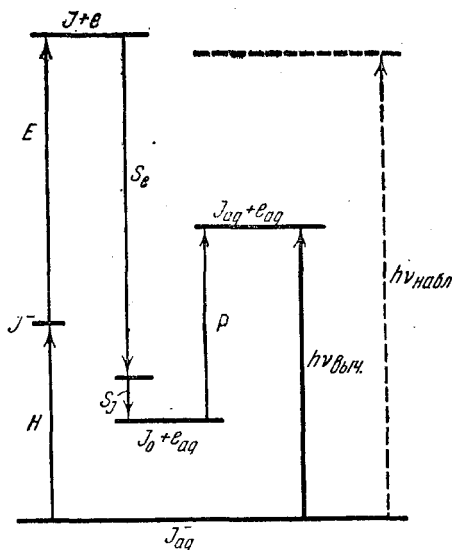


Рис. 13. Энергетический круговой процесс для фотоионизации гидратированного иона J^- .

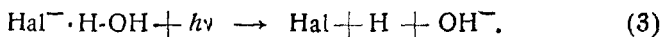
3) теперь переводим по отдельности атом и электрон в раствор; при этом выделяется энергия гидратации атома галоида S_{Hal} и энергия гидратации электрона S_e ; обе эти величины неизвестны и могут быть оценены лишь приблизительно.

В результате получаем в растворе разделенные и гидратированные атом галоида Hal_0 и электрон e_{aq} . Казалось бы, что разность уровней $(\text{Hal}_0 + e_{\text{aq}})$ и $(\text{Hal}_{\text{aq}}^-)$ и даст нам величину кванта $h\nu$, требующегося для отрыва электрона в растворе. На самом деле это не так: атом галоида не оказывает, за отсутствием заряда, того ориентирующего действия на окружающие дипольные молекулы воды, какое оказывает ион Hal^- . Около последнего создается вполне определенная конфигурация диполей воды, отсутствующая в случае атома, что и было отмечено индексом o у Hal .

Между тем, когда квант света действует на гидратированный ион Hal_{aq}^- , процесс поглощения света совершается настолько быстро, что состояние $(\text{Hal}_{\text{aq}} + e_{\text{aq}})$ достигается прежде, чем диполи воды успевают дезориентироваться. Следовательно, в первый момент после поглощения света атом галоида Hal_{aq}^0 окружен ориентированными молекулами воды, которые лишь в дальнейшем в результате термического движения теряют постепенно свою ориентацию. Индекс aq у Hal и обозначает такое состояние гидратационной оболочки, отличное от нормального беспорядочного ее состояния, обозначенного значком o . Однако для того, чтобы произвести около атома ту же ориентацию диполей воды, какую они имеют около иона, необходимо затратить дополнительно потенциальную энергию P , вызванную тем, что обращенные одноименными зарядами в одну сторону диполи будут, естественно, отталкиваться. Только затратив эту энергию P , мы получаем из уровня $(\text{Hal}_o + e_{\text{aq}})$ уровень $(\text{Hal}_{\text{aq}} + e_{\text{aq}})$, являющийся конечным уровнем в акте поглощения света. Стрелка $h\nu$, замыкающая весь энергетический цикл, и представляет собой величину кванта, требующегося для отрыва электрона от гидратированного иона галоида и наблюдаемого на опыте в виде первого максимума поглощения. Величина энергии P , так же как и энергии гидратации S_A и S_e , может быть получена лишь приближенно.

Исходя из весьма упрощенных представлений, оказавшихся неправильными, Франк и Шейбе³⁸ оценили S_e в 18,5 ккал и P в 7,5 ккал и получили хорошее совпадение вычисленной величины $h\nu$ с положением наблюдаемого в растворе максимума поглощения. Однако Паулинг³⁹ показал, что S_e имеет значительно большую величину, а именно 88 ккал, в то время как P близко по величине всей энергии гидратации H и равно приблизительно 50 ккал. В результате получается резкое расхождение между вычисленным и наблюдаемым квантами $h\nu$, которое изображено на рис. 13, относящемся к иону иода.

Неудача такого подсчета показывает, что максимумы поглощения гидратированных анионов не могут быть объяснены простым процессом фотоионизации (2). На этом основании Франком и Габером⁴³ была выдвинута иная интерпретация, заключающаяся в том, что поглощение кванта света не вызывает удаление электрона за пределы гидратированного аниона, а лишь перемещение его на одну из молекул воды, связанных с анионом, которая при этом диссоциирует на атом водорода и ион гидроксила:



Другими словами, электрон переходит на положительную часть одной из молекул воды, обращенную к аниону, и как бы нейтрализует ее заряд; в результате все связи распадаются, и в растворе появляется ион гидроксила.

Энергия кванта $h\nu$, вызывающего этот процесс, может быть в принципе получена из энергии диссоциации D молекулы H_2O

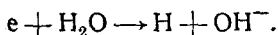
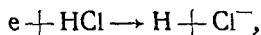
на $H + OH$ и разности энергий сродства к электрону атома галоида и гидроксила согласно равенству

$$h\nu = D + (E_{Hal} - E_{OH}) + X,$$

где X — есть запас потенциальной энергии, существующий у системы (Hal , H , OH^-) в первый момент поглощения (аналогично сказанному выше относительно P). Вычислить $h\nu$ по этому уравнению можно, однако, только для газообразной системы, для которой входящие в него данные известны или могут быть подсчитаны с большей или меньшей степенью приближения.

Для случая раствора все указанные в этом уравнении величины должны относиться к гидратированному состоянию, сильно изменяющему все энергетические соотношения газообразной системы. Так как такие данные для растворов неизвестны, то какие-либо подсчеты для сравнения с экспериментом пока невозможны.

Интерпретация поглощения, выражаемая уравнением (3), весьма правдоподобна в связи с обнаружением непосредственными опытами аналогичных процессов в газообразной фазе⁴⁴. А именно, при прохождении электронов через различные дипольные газы (H_2O , HCl) было обнаружено появление отрицательных ионов, которое можно было объяснить только распадом молекулы в результате присоединения электрона, согласно схемам



Так как эти процессы эндотермичны, то для возможности их осуществления электроны должны обладать добавочной кинетической энергией.

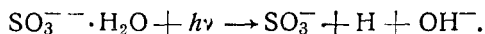
Переходим к спектрам поглощения других отрицательных ионов.

Анион OH^- согласно рефрактометрическим данным проявляет примерно такую же поляризуемость, как ион Cl^- , и дает примерно одинаковую с последним энергию гидратации (около 50 ккал/моль). Оба аниона сильнее поляризуются, чем молекулы воды. Сходство ионов OH^- и Cl^- проявляется и в спектре поглощения: гидратированный ион OH^- , присутствующий в водных растворах сильно диссоциированных щелочей ($NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$), дает максимум поглощения при 186 $m\mu$ ($lg k_{max} \sim 3,6$), расположенный близко к максимуму поглощения гидратированного иона Cl^- , лежащему при 181 $m\mu$ ⁴⁵.

Аналогичный ион SH^- имеет полосу поглощения с максимумом при 227 $m\mu$ ($lg k_{max} = 3,65$)⁴⁶. Гидратированный анион S^- — также дает максимум. Природа элементарного процесса, вызываемого поглощением света, в случае этих анионов еще не выяснена.

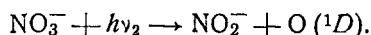
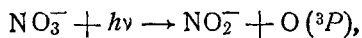
Ионы сульфата SO_4^{2-} , бисульфата⁴⁸, а также бисульфита⁴⁷ заметно поглощают лишь в коротковолновой ультрафиолетовой области и не обнаруживают каких-либо селективных максимумов, могущих помочь при истолковании процесса.

Ион сульфита SO_3^{--} дает сплошное поглощение, начинающееся около $265,5 \text{ м}\mu$ и увеличивающееся непрерывно в сторону коротких волн, не обнаруживая максимумов. Франк и Габер⁴³ приписывают этот спектр процессу фотодиссоциации, аналогичному (3), а именно:



Анионы NO_3^- , NO_2^- , CrO_4^{--} , MnO_4^{--} представляют собой устойчивые комплексы, не меняющие существенно своего спектра поглощения при переходе из кристаллического состояния в растворенное. Спектр поглощения гидратированного иона NO_3^- , которому посвящено особенно много исследований⁴⁸, состоит из двух максимумов: более слабого при $302 \text{ м}\mu$ ($\lg k_{\text{max}} = 0,8-0,9$) и значительно более интенсивного при $193,6 \text{ м}\mu$ ($\lg k_{\text{max}} = 4,08$).

Разность частот этих максимумов составляет $2,3 \text{ eV}$, что близко разности термов нормального (3P) и метастабильного (1D) термов атома кислорода, равной $1,96 \text{ eV}$. Кроме того, известно, что нитраты щелочных металлов в растворе распадаются на нитрит и кислород. Отсюда, наблюдаемые максимумы поглощения иона NO_3^- могут быть с большой вероятностью приписаны первичным фотохимическим процессам⁴⁹.



Аналогичное поглощение обнаруживают кристаллы нитратов, где также установлено выделение кислорода и образование нитрита⁴⁹. Диссоциирующее действие света зависит в этом случае от ориентации светового вектора, будучи максимальным при расположении последнего в плоскости треугольника, занимаемого атомами O^* .

Аналогичное отщепление атомов O , повидимому, имеет место и для остальных кислородсодержащих анионов в ультрафиолетовой части их спектра поглощения. Характерные спектры ионов CrO_4^{--} , MnO_4^{--} , UO_2^{--} ^{50, 51, 52}, расположенные в видимой области и имеющие полосатую структуру, несомненно, принадлежат „защищенным“ электронным переходам, совершающимся в электронной оболочке, окружающей центральный катион металла.

* В некотором противоречии с этой интерпретацией находится тот факт, что при низких температурах сплошная полоса иона NO_3^- с максимумом при $302 \text{ м}\mu$ обнаруживает структуру (колебательную?),⁵⁰ указывающую на возбуждение электронного перехода в ионе NO_3^- , а не на его распад под действием света. Однако возможно, что понижение температуры оказывает стабилизирующее влияние на электронное состояние, которое только при более высокой температуре может переходить в неустойчивое (аналогично процессу индуцированной преддиссоциации в газах). Кроме того, появление структуры в максимуме сплошного поглощения могло быть вызвано особенностями процесса фотодиссоциации, происходящего в кристаллической решетке.

Большая резкость полос по сравнению с гидратированными катионами тех же металлов приводит к выводу, что лишние электроны атомов кислорода образуют с внешними электронами центрального катиона симметричную оболочку, достаточно хорошо защищенную от внешних воздействий электронными системами четырех кислородных атомов.

В этих условиях можно ожидать и обратного испускания поглощенного света в виде флуоресценции. Действительно, анион уранила, спектр поглощения которого даже в растворе характеризуется резкостью полос, дает аналогично построенный спектр флуоресценции⁵².

Флуоресценция наблюдается также для комплексных анионов, содержащих в качестве центрального иона катионы атомов редких земель (см. раздел 11).

СМЕЩЕНИЕ МАКСИМУМОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

10. Увеличение концентрации растворов сильных электролитов, т. е. галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов, не вызывает значительных изменений спектра поглощения, аналогичных имеющим место для галоидных солей тяжелых металлов.

Возрастание концентрации ионов J^- , производимое повышением концентрации растворенной соли до 10 моль/л, не вызывает никакого смещения максимумов поглощения, принадлежащих этому иону. Единственное наблюдаемое при этом явление заключается в небольшом расширении максимума с возрастанием концентрации, точнее — смещении нижней части кривой коэффициента поглощения в красную сторону. Аналогичное, но меньшее расширение с сохранением положения максимума наблюдается для иона $Bг^-$ ⁹. Однако прибавление избытка ионов Cl^- , достигаемое растворением иодида или бромида в концентрированном растворе $MgCl_2$ или $CaCl_2$, вызывает небольшое, но все же отчетливое, параллельное смещение этих максимумов, с сохранением их контура, в ультрафиолетовую сторону¹⁰. Величина смещения пропорциональна концентрации ионов Cl^- и при значении последней в 10 моль/л достигает для иона иода 6 $m\mu$; для иона брома величина смещения еще меньше. Аналогичное концентрационное смещение максимума в ультрафиолетовую сторону наблюдается и для ионов Cl^- при простом увеличении концентрации раствора одного только хлорида. Прибавление к J^- вместо Cl^- избытка других анионов, как, например, F^- , SO_4^{--} , вызывает еще большее смещение иодного максимума, причем величина смещения $\delta\lambda$ располагается в следующей последовательности:

$$\delta\lambda = 1 (Cl^-) : 1,9 (F^-) : 2 (SO_4^{--})^{10}.$$

Замечательно, что природа катиона, также присутствующего в растворе в избытке, никакого специфического влияния как на

величину расширения, так и на величину смещения максимумов спектра поглощения галоидных анионов не оказывает.

Только для ионов хлора и для катионов с двойным зарядом, т. е. хлоридов щелочноземельных металлов, наблюдается некоторая зависимость смещения максимума от природы катиона, заключающаяся в том, что величина ультрафиолетового смещения $\delta\lambda$ в последовательности: $Ba^{++} \rightarrow Sr^{++} \rightarrow Ca^{++} \rightarrow Mg^{++}$ делается все меньше. Так как деформирующее действие иона бария ввиду его больших размеров должно быть минимальным, то такой результат можно объяснить лишь тем, что в отличие от ионов Cl^- катионы M^{++} вызывают смещение максимума поглощения в красную сторону, возрастающее в указанной последовательности катионов и компенсирующее ультрафиолетовое смещение, производимое анионами хлора. Вероятно, и катионы с одним зарядом оказывают подобное же, но меньшее действие, ускользающее от наблюдений^{10*}.

Сохранение максимумом поглощения гидратированных анионов J^- или Bg^- своего положения при возрастании концентрации этих ионов и независимость от природы катиона указывают, что ионы J^- и Bg^- полностью закрыты оболочкой из молекул воды, которая соединена с анионом настолько прочно, что внешним возмущающим действием других ионов можно пренебречь. Асимметричное положение диполя в молекуле воды, а именно близость положительно заряженных ядер водорода к периферии молекулы объясняет то обстоятельство, что анионы более прочно связаны с окружающими молекулами воды, чем катионы, обладающие теми же размерами, как это и следует из их энергий гидратации.

Смещение иодного и бромного максимумов под действием других анионов, более сильно связывающих молекулу воды, вызвано, очевидно, каким-либо явлением конкуренции между анионами, изменяющими число молекул воды и прочность их связи с ионами J^- и Bg^- .

Незначительность наблюдаемых эффектов расширения и смещения полос поглощения приводит, прежде всего, к выводу, что в отличие от растворов солей тяжелых металлов, рассмотренных выше, здесь ассоциация ионов противоположных знаков не состоит в образовании комплексов, а приводит лишь к их скоплению или образованию „роев“ (Schwärme) ионов, сохраняющих неизменными как структуру своих замкнутых электронных оболочек, так и конфигурацию молекул воды, их окружающих^{10, 12}. Сравнительно слабое взаимодействие гидратированных ионов проявляется именно в незначительности спектральных эффектов смещения и расширения, вызываемых увеличением концентрации ионов в растворе**.

* Ледерле³³ полагает, что при повышении концентрации $CaCl_2$ действуют именно катионы Ca^{++} , вызывающие ультрафиолетовое смещение полосы J^- .

** Можно было бы возразить, что ассоциация ионов тем не менее происходит, но что характерные для комплексов полосы поглощения должны лежать в более коротковолновой области спектра, чем та, которая доступна

Указанные смещения полос поглощения совсем не согласуются с теми изменениями рефракции с концентрацией, которые наблюдаются в сильных электролитах. А именно, рефракция уменьшается с повышением концентрации на 1—2%, причем величина этого уменьшения всего больше для иода и сильно зависит от катионов, будучи наибольшей в случае лития. Между тем, небольшие смещения максимумов поглощения в ультрафиолетовую сторону, о которых речь была выше, должны вызвать уменьшение рефракции, в 10 раз меньшее. Так например, смещение максимума иона J^- на 0,4 $m\mu$ в ультрафиолетовую сторону при сохранении его высоты могло бы вызвать уменьшение рефракции в видимой области, не превышающее 0,75‰, на самом деле наблюдаемое изменение рефракции в этой области при тех же условиях составляет 12,5‰. При параллельном смещении максимума поглощения иона Cl^- на 4,5 $m\mu$, имеющем место для 10 N раствора $LiCl$, рефракция должна была бы уменьшиться только на 5,2‰ вместо наблюдаемых, на самом деле, 17,7‰.

Такое несоответствие между смещением полосы поглощения и изменением рефракции может быть объяснено по мнению Фромгерца⁹ тем, что высота максимума поглощения, т. е. величина $k_{\max}$, определяется с точностью до 15%. При такой незначительной точности возможны неучитываемые изменения величины $k_{\max}$, происходящие при возрастании концентрации, а следовательно, изменения и вероятности поглощения, определяющей также величину дисперсии и рефракции. Наконец, другое возможное объяснение несоответствия между рефрактометрическими и абсорбционными данными заключается в предположении, что под действием растворенных ионов с повышением их концентрации изменяется рефракция самой воды вследствие деформации ее молекул или изменения ее структуры¹¹.

Известно, например, что при изменении степени полимеризации молекул воды инфракрасные полосы и спектры поглощения перемещаются в сторону более коротких длин волн. Подобное же заключение об изменении структуры воды под действием растворенных ионов можно сделать и на основании рамановского спектра⁶³. Однако Фаянс не считает возможным свести все наблю-

наблюдению. Против такого соображения Фромгерц¹⁰ приводит тот довод, что первые полосы поглощения газообразных молекул $MNaI$ (галонидные соли щелочных металлов) лежат в области длинноволнового ультрафиолета, а именно: иодиды 324 и 270 $m\mu$, бромиды 275 и 254 $m\mu$, хлориды 245 $m\mu$, причем природа катиона никакого специфического влияния на положение этих полос не оказывает.

При гидратации молекулы соли, не сопровождающейся ее электролитической диссоциацией, спектр поглощения должен был бы занять промежуточное положение между спектром газообразной молекулы и спектром гидратированного аниона; например, в случае гидратированной молекулы NaI должен был бы наблюдаться двойной максимум поглощения, расположенный между максимумами при 324 и 270 $m\mu$ газообразной молекулы NaI и максимумами при 226 и 194 $m\mu$ гидратированного иона иода. Такой максимум, однако, не наблюдается.

даемые рефрактометрические эффекты лишь к изменениям рефракции воды*.

Положение полос поглощения иона J^- в спиртовых растворах также совершенно не зависит от природы катиона^{32, 33}.

Интерпретация спектра поглощения гидратированного иона галоида, данная в предыдущем разделе, заставляет ожидать смещения этого спектра при переходе к другим растворителям, так как значения энергетических величин, входящих в уравнение, определяющие величину поглощаемого кванта света, будут иные, чем для воды. Положение первого максимума поглощения иона J^- при изменении растворителя приведено в табл. 14³³.

ТАБЛИЦА 14

Положение максимума полосы поглощения иона J^- в различных растворителях

Растворитель	CH_3CN	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH
Дипольный момент растворителя ($\times 10^{18}$)	3,1	1,8	1,7	1,7	1,7
λ_{max} (м μ)	244,1	226,2	219,1	217,0	215,5

С возрастанием величины дипольного момента растворителя наблюдается смещение полосы поглощения иодного иона в красную сторону. Очевидно, в неполярном растворителе, например гексане, максимум поглощения иодного иона занимал бы некоторое предельное положение в области длин волн, короче 216 м μ . Так как спирты обладают почти одинаковой величиной дипольного момента, то уменьшение величины красного смещения при переходе к более сложным спиртам может быть приписано увеличению размеров молекулы, вызывающему удаление дипольной группы гидроксила на большее расстояние от аниона галоида. Зависимость от диэлектрической постоянной растворителя менее отчетлива: ацетонитрил по величине своей диэлектрической постоянной должен быть помещен между метанолом и этанолом.

Менее доступный наблюдению максимум поглощения иона Br^- смещается аналогично иодному максимуму.

С повышением температуры водного раствора с 17 до 75° поглощение отчетливо смещается в красную сторону, и снижается первый максимум поглощения иодного иона. Аналогичное и равное по величине энергии смещение испытывают и длинноволновые края полос поглощения ионов Br^- и Cl^- ³³.

* Сравнение рефрактометрических и абсорбционных данных для газообразных солей произведено в цикле работ лаборатории Фаянса, занимающих целую тетрадь (Z. physik. Chem. B. 24).

В отличие от спектров сольватированных галоидных ионов полосы поглощения растворенных гомеоплярных молекул испытывают при возрастании полярности растворителя смещение в ультрафиолетовую сторону от нормального своего положения в гексане. Так ведут себя, например, полосы поглощения алкилгалоидов C_2H_5Br и C_2H_5J , связанные с процессом фотодиссоциации, при котором отщепляется атом галоида ^{1, 33, 56} (табл. 15).

ТАБЛИЦА 15

Положение максимума полосы поглощения C_2H_5J в различных растворителях

Растворитель	C_6H_{14}	CCl_4	C_2H_5OH	H_2O
Дипольный момент .	0	0	1,7	1,8
$\lambda_{max} (m\mu)$	259	256,5	256	251

Аналогично ведут себя молекулы ZnJ_2 , CdJ_2 , HgJ_2 , максимумы поглощения которых, приписываемые также фотодиссоциации с отщеплением атома J, смещаются к более коротким длинам волн при переходе от спиртового к водному раствору.

Зависимость от величины дипольного момента здесь, однако, не так отчетлива, как это видно из табл. 16 для CdJ_2 .

ТАБЛИЦА 16

Положение максимума полосы поглощения молекулы CdJ_2 в различных растворителях

Растворитель	CH_3OH	CH_3CN	C_2H_5OH	C_2H_5ON
Дипольный момент .	1,7	3,1	1,7	1,7
$\lambda_{max} (m\mu)$	238,8	240,5	241,8	242,1

Характерный максимум поглощения аниона NO_3^- , находящийся в водных растворах при $302 m\mu$, смещается из этого положения для растворителей с меньшей величиной дипольного момента, как, например, метанол и хлороформ, в сторону более длинных волн, аналогично случаю гомеоплярных молекул C_2H_5Br и C_2H_5J , дис-

социнирующих под действием поглощаемого света с отщеплением атома галоида. В случае NO_3^- , как мы видели в предыдущем разделе, также происходит под действием света фотодиссоциация с отщеплением атома О.

Различие в направлении смещения полосы поглощения при изменении полярности растворителя, наблюдаемое для галоидных ионов, с одной стороны, и для перечисленных выше случаев фотодиссоциации, с другой, может быть приписано именно тому обстоятельству, что в первом случае в результате действия света происходит перемещение электрона с атома на молекулу растворителя, с ним связанную, в то время как в случае гомеополлярных молекул и иона NO_3^- отщепляется нейтральный атом, не испытывающий каких-либо дополнительных электростатических взаимодействий с молекулами растворителя.

Следует заметить, что положение максимума поглощения NO_3^- в отличие от сказанного в начале этого раздела относительно ионов Hal^- отчетливо зависит от природы катиона*, причем Гальбан и Эйзенбранд⁴⁸ установили, что катионы Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ смещают максимум в ультрафиолетовую сторону, а катионы Rb^+ , Cs^+ (тетраалкиламмоний)⁺ — в красную. Формальное объяснение, данное Гальбаном⁴⁸, основывается на известных соображениях Фаянса о деформируемости ионов, а именно: предполагается, что катионы, смещающие полосу поглощения NO_3^- , обладают большей деформируемостью, чем ион NO_3^- . На самом деле, конечно, положение полосы в водном растворе отнюдь не должно рассматриваться как нормальное. Полоса поглощения иона NO_3^- , если бы его можно было получить растворением нитратов в гексане, должна была бы лежать при значительно более длинных волнах, чем наблюдаемые в водном растворе; с возрастанием же деформирующего действия катионов в последовательности: (тетраалкиламмоний)⁺ $\rightarrow \text{Cs}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ максимум иона NO_3^- правильно смещается в ультрафиолетовую сторону, причем вода по своему электростатическому действию на этот ион попадает между Rb^+ и K^+ ³³.

В разбавленном водном растворе HNO_3 наблюдается та же полоса при 302 *mμ*, характерная для иона NO_3^- ; однако с возрастанием концентрации эта полоса постепенно исчезает, переходя в более широкую полосу с намеком на максимум между 275 и 270 *mμ*. Последний максимум наблюдается также для азотной кислоты, растворенной в нелиссоцирующем растворителе — гексане, а также для эфиров этой кислоты, например этилнитрата. Самуэль²⁸ на этом основании считает, что группа —О— NO_2 обладает двумя различными спектрами поглощения в зависимости от того, является ли

* Смещение, зависящее от катиона, испытывает полоса поглощения иона NO_3^- и в кристаллической решетке⁵⁰.

связь между атомом кислорода и замещающей группой (Н, атом металла, алкильный радикал) ионной или гомеоплярной. Максимум при 275 $m\mu$ должен быть приписан гомеоплярному типу.

50

А. Н. ТЕРЕНИН

затем испусканием части поглощенной энергии. За исключением иона UO_2^{++} , для которого была получена аномально большая длительность возбужденного состояния, длительность возбужденного состояния оказывается величиной такого же порядка, как в случае газообразных атомов и молекул, т. е. равной 10^{-7} — 10^{-8} сек. Квантовый выход флуоресценции в большинстве случаев меньше единицы, что указывает на взаимодействие аниона с молекулами растворителя, приводящее к рассеянию поглощенного кванта в виде тепловой энергии без излучения.

В случае аниона $Pt(CN)_4^{--}$, обладающего двумя максимумами поглощения, флуоресценция возбуждается только в длинноволновом, сравнительно слабом максимуме, лежащем при 280 $m\mu$; поглощение же света в значительно более высоком втором максимуме при 255 $m\mu$, характерном для рассматриваемого аниона, не возбуждает флуоресценции. Повидимому, последний максимум связан с процессом фотоионизации или фотодиссоциации иона $Pt(CN)_4^{--}$. Спектр же флуоресценции лежит в видимой области и состоит из широкой полосы с двумя отчетливыми максимумами при 555 и 525 $m\mu$.

Спектры поглощения катионов редких земель имеют, как было упомянуто выше, дискретный характер и тянутся от видимой до далекой ультрафиолетовой области, где, начиная с 200 $m\mu$, появляется сплошная полоса поглощения⁶³. В случае Ce^{+++} структура спектра поглощения, расположенного в области $\lambda < 250 m\mu$, позволила отождествить его с переходом единственного электрона 4f, защищенного внешней оболочкой $5s^2 5p^6$, на уровень 5d, соответствующий периферии иона⁶⁴. Последнее обстоятельство согласуется с размытостью максимумов поглощения, обнаруживающих заметную зависимость от природы посторонних молекул и ионов, окружающих катион церия.

По аналогии можно предположить, что и для остальных трехвалентных ионов редких земель дискретное и сплошное поглощение, расположенное в области коротковолнового ультрафиолета ($\lambda < 250 m\mu$), вызвано переходом одного электрона из оболочки 4f на уровень 5d. Дискретное же поглощение, состоящее из весьма тонких полос, занимающее видимую и близкую ультрафиолетовую область, приписывается электронным переходам, совершающимся внутри той же оболочки 4f и связанным, например, с изменением направления спина одного из электронов⁶⁴. Как было упомянуто в разделе 5, такое объяснение выдвигалось уже для ионов Cr^{++} ²⁶, где соответствующие электроны (3d) помещены на периферии иона, в то время как в случае редких земель они экранированы внешней оболочкой $5s^2 5p^6$. Последнее обстоятельство объясняет значительную резкость полос поглощения в видимой и ближайшей к ней ультрафиолетовой области, сохраняющуюся даже в растворах.

бом, а именно: либо в области видимых и ближайших ультрафиолетовых полос поглощения этих ионов, либо в области более далекого ультрафиолета $\lambda < 250 \text{ м}\mu^*$.

В соответствии с данной выше интерпретацией различных областей поглощения можно думать, что в первом случае возбуждается электронный переход лишь внутри оболочки $4f$. Это объяснение подтверждается непосредственной близостью области возбуждения и области испускания, которые в случае таких сложных систем, как гидратированные, а возможно, и комплексные ионы, не должны непременно совпадать, но, как это наблюдается для органических молекул, обнаруживают стоксово смещение.

С другой стороны, возбуждение того же видимого спектра в далеком ультрафиолете вызывается первично, повидимому, переходом одного электрона $4f$ в состояние $5d$, и лишь при его возвращении в оболочку $4f$ происходит тот же электронный переход, который мог быть возбужден непосредственно в первом случае. Ионы Ce^{+++} , Pr^{+++} , Nd^{+++} , Er^{+++} , возбужденные в коротком ультрафиолете, также флуоресцируют в водных растворах; однако испускание состоит в этом случае из широких сплошных полос, простирающихся из видимой (примерно от $410 \text{ м}\mu$) в ультрафиолетовую область³². Возможно, что в этом случае и проявляется переход $5d \rightarrow 4f$, так как вид спектра согласуется с ожидаемым сильным возмущением уровня $5d$ вследствие периферического расположения электрона в этом состоянии.

Весьма замечателен, однако, тот факт, что детали структуры пояса флуоресценции иона Tb^{+++} в растворах зависят от природы аниона, а также, что флуоресценция иона Eu^{+++} наблюдается исключительно в присутствии хотя бы незначительного количества ионов SO_4^{--} . Эти факты, повидимому, указывают, что носителем флуоресценции является в этих случаях не гидратированный катион, а комплекс из катиона и кислотных анионов. В какой мере эта точка зрения может быть проведена для всех случаев флуоресценции ионов редких земель, еще неясно, но весьма вероятно, что для возможности беспрепятственного испускания света ионами, особенно в случае ультрафиолетового возбуждения, переводящего электрон $4f$ на периферию иона, необходима дополнительная защитная оболочка, создаваемая электронами анионов. Этим обстоятельством можно было бы также объяснить отсутствие тушения флуоресценции ионов редких земель при прибавлении избытка галоидных анионов.

Несомненно, что флуоресценция в растворах электролитов даст возможность более детального проникновения в механизм тех процессов, которые происходят с ионами под действием света.

* В виду более слабого поглощения в первой области по сравнению с коротковолновым ультрафиолетом флуоресценция может наблюдаться в первом случае лишь в достаточно концентрированном растворе.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор литературы по спектрам поглощения растворов электролитов до 1928 г. см. в статьях: Ley, *Handb. d. Physik*, Bd. XXI, 1, 14—16; 2, 1—11, 1929.
На русском языке имеется обзор А. И. Бродского, *Оптические методы изучения растворов электролитов*, *Успехи химии*, 1, 712, 1932. См. также книгу: Бонгефер и Гартек, *Основы фотохимии*, Москва 1935, стр. 148.
2. Halban u. Siedentopf, *Z. physik. Chem.*, 100, 20, 1922. Halban u. Eisenbrand, *Z. wiss. Phot.* 25, 138, 1928. См. также Вейгерт, *Оптические методы в химии* (Госхимтехиздат), 1934, л. VII и *Handb. d. Exper. Physik*, Bd. XIX, 9, § 1, 2, 1928.
3. Forbes a. Elkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 516, 1934.
4. Ley, *Z. anorg. Chem.*, 173, 287, 1928; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.
5. Kato, *Sci. papers, Inst. phys. Chem. Res. Tokio*, 12, 1930; 15, 161, 1931.
6. Volbert, *Z. physik. Chem.*, A 149, 332, 1930; AgClO_4 .
7. Fromherz, *Z. physik. Chem.*, B. 1, 301, 1928; методика исследования.
8. Fromherz u. Menschick (I), *Z. physik. Chem.*, B 3, 1, 1929; водные растворы NaHal , KHal , AgClO_4 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, CuHal_2 и смешанные растворы (AgHal , CuHal , CuHal_2) + MHal , где M — щелочной металл.
9. Fromherz u. Menschick (II), *Z. physik. Chem.*, B 7, 439, 1930; водные растворы галоидных солей щелочных металлов; действие возрастных концентраций.
10. Diamond u. Fromherz (III), *Z. physik. Chem.*, B 9, 289, 1930; водные растворы галоидных солей щелочноземельных металлов; возрастные концентрации.
11. Fromherz u. Kun-Hou Lin (IV), *Z. physik. Chem.*, A 153, 321, 1931; водные растворы солей PbHal_2 , TlHal , $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ и TlClO_4 и смешанные растворы этих солей и MHal ; (V) там же: оптическое определение постоянной равновесия для ионов свинца.
12. Fromherz, *Z. Elektrochem.*, 37, 553, 1931; сводка предыдущих работ автора.
13. Fromherz (VI), *Z. Physik*, 68, 233, 1931; сходство смешанных кристаллов и растворов.
14. Fromherz u. Kun-Hou Lin (VII), *Z. physik. Chem.*, A 167, 103, 1933; водные растворы $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, HgO , HgHal_2 , HgHal_2 + MHal и спиртовые растворы HgHal_2 и HgHal_2 + NaHal .
15. Doehlemann u. Fromherz, *Z. physik. Chem.*, A 171, 353, 1934; водные растворы $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, CdHal_2 , ZnHal_2 , и CuHal_2 в смеси с MNaI и MHal_2 .
16. Reichardt u. Bonhoeffer, *Z. Physik*, 67, 780, 1931.
17. Herzfeld, *Physik. Z.* 22, 544, 1921.
18. Finkelburg, *Z. Physik*, 96, 699, 1935.
19. Pohl, *Kol. Z.*, 71, 257, 1935. Mollwo, *Götting. Nachr.*, 1, 203, 1935.
20. Gibson a. Argo, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1327, 1918; Ogg, *Leighton a. Bergstrom*, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1754, 1933.
22. Kreusler, *Ann. Phys.*, 6, 412, 1901; H_2O . Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1941, 1933; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
23. Mack a. Fromer, *Phys. Rev.*, 48, 357, 1935.
24. Bernal a. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933; *Успехи физич. наук*, 14, 588, 1934.
25. Beutler a. Rabinowitsch, *Z. physik. Chem.*, B 8, 403, 1930.
26. Bose u. Datta, *Z. Physik*, 80, 376, 1933; *Nature* 128, 270, 1931. Datta a. Deb, *Phil. Mag.*, 20, 1121, 1935; Fajans, *Naturwiss.*, 11, 165, 1926; Joos, *Ann. Phys.*, 81, 1076, 1926; *Phys. Z.*, 29, 117, 1928; Kato, *Sci. pap. Inst. phys. Chem. Res.* 13, 49, 1930.
27. Saha, *Nature*, 125, 163, 1930; *Bull. Ac. Sc. Allahabad*, 1, 1, 1931. Kahanowicz u. Orecchioni, *Z. Physik*, 68, 126, 1931; Tomaschek *Nature*, 130, 740, 1932; *Phys. Z.*, 33, 878, 1932.

28. Samuel, Symposium on Molecular Spectra, Ind. Ac. Sc. Bangalor, Aug., 1934, p. 63.
29. Bose, Z. Physik, **80**, 361, 1933.
30. Koczka, Z. Physik, **59**, 274, 1930.
31. Braune u. Engelbrecht, Z. physik. Chem., В **10**, 1, 1930; **11**, 409, 1930. См. также последние данные о рамановских спектрах растворов электролитов в обзоре: Weiler, Naturwiss., **23**, 125, 139, 1935.
32. Scheibe, Z. Elektrochem., **34**, 497, 1928.
33. Lederle, Z. physik. Chem., В **10**, 121, 1930.
34. Бутков, Журнал физич. химии, **3**, 1932; Журнал экспер. теорет. физики, **3**, 381, 1933; Журнал физич. химии, **7**, 1-2, 1936; Wiefand, Z. Physik, **76**, 801, 1932; **77**, 157, 1932; Oeser, Z. Physik, **95**, 699, 1935.
35. De Boer, Z. physik. Chem., В **14**, 149, 1931; **18**, 49, 1932; **21**, 208, 1933.
36. Darmois et Tréhin, J. de Phys., **5**, 73, 1934; Job, Ann. Chim., **9**, 143, 145, 1928.
37. Samuel и др. Z. Physik, **70**, 43, 1931; **80**, 395, 1933; Z. physik. Chem., В **22**, 431, 1933; Z. Physik, **84**, 87, 1933; Trans. Farad. Soc., **31**, 423, 1935; Ind. J. phys., **9**, 491, 1935; см. также ^{1, 28} Cr⁺⁺⁺; Joos u. Schnetzler, Z. physik. Chem., В **20**, 1, 1933; Körtum, Z. physik. Chem., В **33**, 243, 1936.
38. Scheibe, Z. physik. Chem., В **5**, 355, 1929; Z. Elektrochem. **35**, 701, 1929; Naturwiss., **17**, 86, 1929.
39. Franck u. Scheibe, Z. physik. Chem., Haber Ed., **139**, 22, 1928.
40. Pauling, Phys. Rev., **34**, 954, 1929.
41. Hilsch u. Pohl, Z. Physik, **59**, 828, 1929.
42. Mayer u. Helmholtz, Z. Physik, **75**, 19, 1932. См. также Muliken, J. Chem. phys., **2**, 492, 1934.
43. Verwey u. de Boer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **55**, 431, 1936.
44. Franck u. Haber, Stz. Ber. Preuss. Akad. Wiss., **13**, 250, 1931; см. также Farkas u. Wansbrough-Jones, Z. physik. Chem. В **18**, 124, 1932.
45. Bradbury, J. chem. phys., **2**, 827, 835, 1934.
46. Ley u. Arends, Z. physik. Chem., **6**, 240, 1929.
47. Ley u. Arends, Z. physik. Chem., В **15**, 311, 1931; Christ, J. Am. Chem. Soc., **54**, 338, 1932.
48. Albu u. Goldfinger, Z. physik. Chem., В **16**, 338, 1932.
49. Scheibe, Chem. Ber., **59**, 2616, 1926; Halban u. Eisenbrandt, Z. wiss. Phot., **25**, 142, 1928; Z. physik. Chem. A **132**, 401, 433, 1928; **146**, 294, 1930; Halban, Z. Elektrochem., **34**, 489, 1928; Morton u. Riding, Proc. Roy. Soc., **113**, 717, 1928; Ley u. Volbert, Z. wiss. Phot., **23**, 41, 1925; Z. physik. Chem., A **130**, 308, 1927; полную литературу см. 1.
50. Krishnan, Curr. Science, **2**, 476 (June 1934); March 1935; Proc. Ind. Acad., **12**, 42, 1934; Narayanswamy, Trans. Farad. Soc., **31**, 1411, 1935;
51. Schaumann, Z. Physik, **76**, 106, 1932; NO₃⁻ и CrO₄²⁻.
52. MnO₄⁻: Hagenbach u. Percy, Helv. chim. Acta, **5**, 454, 1923 (раствор); Schnetzler, Z. physik. Chem., В **14**, 241, 1931; (MnO₄⁻ в кристалле KClO₄).
53. UO₂²⁺: Wawilow u. Lewschin, Z. Physik, **43**, 397, 1928; Van Heel, Comm. Leyden Lab., **16**, 1925, Suppl. 55a, b (NN 169 — 180)
54. Kato, Sci. rep. Inst. Phys. Chem. Res., **13**, 1930.
55. Gerlach, Naturwiss., **18**, 68, 1930; Phys. Z., **31**, 625, 1930; Neyer, Physik. Z., **31**, 510, 699, 1930.
56. Gerlach, Ann. Phys., **5**, 196, 1930.
57. Scheibe, Chem. Ber., **58**, 586, 1925.
58. Scheibe, Chem. Ber., **59**, 1321, 1926; Scheibe u. Lederle, Z. physik. Chem., В **6**, 247, 1929.
59. Хвостиков, Sow. Phys., **9**, 210, 1936.

59. Körtum, Z. physik. Chem., B 33, 1, 1936.
59'. Warburg u. Rump, Z. physik, 47, 305, 1928; Ross, J. Am. Chem. Soc., 28, 786, 1906.
60. Soret, Arch. Sc. phys. nat., 4, 290, 1880; Tomaschek u. Deutschbein, Phys. Z., 34, 374, 1933; Deutschbein, Z. Physik, 1936.
61. Зайдель и Ларионов, Докл. Акад. наук СССР, 1, 247, 1936; 3, 115, 1936.
62. Stark u. Steubing, Phys. Z., 9, 668, 1908.
63. Prandtl u. Scheiner, Z. anorg. Chem., 220, 107, 1934.
64. Freed, Phys. Rev., 33, 2123, 1931; Datta a. Deb, Ind. J. phys., 10, 163, 1936.
65. Schaefer u. Hein, Z. anorg. Chem., 100, 242, 1917; Бутков, Журнал физич. химии, 7, 182, 1936; Z. Physik, 90, 810, 1934.
-