ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ХИМИИ.[1]

Р. Мекке, Бонн.

V. Определение теплот диссоциации.

Для понимания хода химической реакции требуется знание ее теплового эффекта при абсолютном нуле.

Тепловой эффект конечно может быть определен калориметрически, т. е. чисто экспериментальным путем, но можно также — и для химической кинетики это является наиболее плодотворным методом — вычислить тепловой эффект из энергий диссоциации компонентов реакции, поскольку эти энергии диссоциации известны с достаточной точностью.

В значительном и притом все возрастающем количестве случаев энергии диссоциации можно вычислить с большою точностью из полосатых спектров, так что и здесь спектроскопия полос оказывается плодотворным вспомогательным методом химии.

Под энергией диссоциации в последующем мы разумеем всегда то количество энергии, которое требуется для того, чтобы разложить молекулу на ее отдельные составные части, т. е. у простых молекул — на газообразные атомы (пример: $H_2 = H + H$ или $H_2O = H + H + O$), в случае сложных атомов — на атомы и атомные группы (пример: $CO_2 = CO + O$). В особых случаях может быть еще интересна работа отщепления атома от остатка молекулы, т. е. так называемая энергия валентных связей, как например $C-H$, $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$.

[1] Окончание, см. вып. 5, стр. 630.

Мы будем обозначать все энергии диссоциации буквой D в отличие от теплового эффекта реакции Q, который — как мы сейчас увидим — аддитивно складывается из энергий диссоциаций. Если мы например вспомним о сгорании водорода и кислорода в водяной пар, то здесь всегда начальными продуктами являются молекулы кислорода и молекулы водорода, конечными продуктами — молекулы водяного пара. При этой реакции, как известно, тепловой эффект Q равен 58,3 *кг кал* на молекулу водяного пара. Этот тепловой эффект вычисляется из энергий диссоциаций водорода ($D_H = 100$ *кг кал*), кислорода ($D_O = 162$ *кг кал*) и водяного пара ($D_{H_2O} = 239$ *кг кал*) при посредстве следующих трех равенств:

1. Диссоциация водорода: $H_2 + D_H = 2H$.
2. Диссоциация кислорода: $\frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} D_O = O$.
3. Диссоциация водяного пара: $H_2O + D_{H_2O} = 2H + O$.

Образование H_2O из H_2 и O_2: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O + Q$.

Таким образом тепловой эффект

$$Q = D_{H_2O} - D_{H_2} - \frac{1}{2} D_O$$
$$58 = 239 - 100 - 81 \text{ кг кал}.$$

В качестве второго примера рассмотрим последовательное присоединение атома: сгорание углерода (алмаз) в окись углерода и далее в углекислоту. Здесь, кроме энергий диссоциаций, кислорода (162 *кг кал*) и окиси углерода (249 *кг/кал*) (для углекислоты — 148 *кг кал*), нужно еще принимать во внимание определяемую термохимически теплоту сублимации S (141 *кг кал*) углерода, т. е. количество энергии, которое необходимо для того, чтобы перевести твердый углерод в одноатомный газообразный.

В этом случае:

I. 1. Сублимация углерода: $C_{\text{тверд.}} + S_C = C_{\text{газ}}$.
2. Диссоциация кислорода: $\frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} D_O = O$.
3. Диссоциация окиси углерода: $CO + D_{CO} = C_{\text{газ}} + O$.

Образование CO из C и O: $C_{\text{тверд.}} + \frac{1}{2} O_2 = CO + Q_1$.

II. 1. Диссоциация кислорода: $\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}D_O = O$.

2. Диссоциация углекислоты: $CO_2 + D_{CO_2} = CO + O$.

Образование CO_2 из CO и O: $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + Q_2$.

Отсюда

$$\text{I}\quad Q_1 = D_{CO} - D_O - S_C$$
$$27 = 249 - 81 - 141$$

$$\text{II}\quad Q_2 = D_{CO_2} - D_O$$
$$67 = 148 - 81$$

Другими словами для того, чтобы от молекулы углекислоты отделить первый атом кислорода, нам нужно 148 *кг кал* на моль, для отделения второго атома кислорода — уже 249 *кг кал*.

Оба этих простых примера показывают, что тепловой эффект химических реакций, вообще говоря, равен сумме энергий диссоциаций (плюс теплоты испарения и сублимации в случае жидких и твердых тел) компонентов реакции, входящих в правую часть нашего уравнения реакции минус сумма энергий диссоциаций левой части. Таким образом получается следующий важный закон

$$Q = \Sigma D \text{ (прав. часть)} - \Sigma D \text{ (лев. часть)}, \qquad (24)$$

который связывает доступные экспериментальному определению тепловые эффекты с теоретически важными энергиями диссоциаций. В зависимости от того, какая из сумм энергий (правой или левой части) имеет большую величину, мы встречаемся с положительным или отрицательным тепловым эффектом, т. е. с экзотермическими или эндотермическими реакциями. Однако следует принять во внимание еще один важный пункт. Мы называли энергией диссоциаций ту энергию, которая была необходима для того, чтобы разложить молекулу на нормальные невозбужденные атомы. Однако, мы увидим ниже, что молекула в первичном процессе распада ни в коем случае не дает всегда нормальные атомы. Если например мы желаем разложить молекулу иода фотохимически путем поглощения света — что вполне возможно, — то для этого требуется энергия распада Z в 57 *кг кал* на моль, но при этом в первичном процессе

возникают не два обычных атома иода, а только один, в то время как второй находится в более богатом энергией, т. е. возбужденном $^2P_1$ состоянии своей электронной оболочки. Эта энергия возбуждения атома A_a — в круглых числах 22 *кг кал* — освобождается после распада молекулы и потому ее следует отнять от энергии разложения для того, чтобы получить истинную энергию диссоциации D, которая равна 35 *кг кал*. Таким образом всегда имеет место соотношение

$$D_m = Z_m - A_a. \qquad (25)$$

В случае устойчивых молекул в нормальном состоянии (т. е. при не слишком высоких температурах) энергии возбуждения результирующих атомов будет всегда меньше, нежели затрачиваемые энергии распада, так что энергии диссоциаций всегда оказываются положительными, мы можем их рассматривать как „абсолютные" теплоты реакций распада молекулы. Но в таком случае уравнение (24) представляет собой наиболее общее выражение для важного закона сложения тепловых эффектов химических реакций.

Энергия диссоциации химически не всегда поддается определению, так как для этого постоянно требуются относительно высокие температуры, а также точные измерения констант равновесия и их температурной зависимости. Таким путем были определены например энергии диссоциации галоидов Cl_2, Br_2 и I_2 и приблизительно оценена энергия диссоциации водорода. С другой стороны, благодаря существованию закона, выражаемого равенством (24), достаточно знать энергии диссоциации немногих молекул, чтобы из известных тепловых эффектов химических реакций вычислять энергии диссоциации целого ряда соединений. Так для большинства органических веществ достаточно знания энергии диссоциации водорода ($D = 100{,}5$ *кг кал*), кислорода ($D = 162$ *кг кал*), азота (270 *кг кал*) и теплоту сублимации углерода ($S = 140$ *кг кал*), а кроме того — калориметрически легко определимые теплоты сгорания. Но как раз перечисленные элементы образуют весьма устойчивые молекулы, разложение которых на атомы термически не легко осуществимо. Именно здесь спектроскопические методы наиболее удобны.

Однако прежде чем я перейду к рассмотрению последних, следует еще остановиться коротко на переводных множителях от спектроскопических единиц энергии к более привычным для химиков тепловым единицам. Согласно известному равенству

$$\text{Энергия} = h\nu = eV \qquad (26)$$

мы можем измерять энергии также путем указания соответствующей частоты или, при подведении энергии путем электронных ударов, — указанием напряжения ускоряющего электрона. В этих случаях измеряются энергии отдельных атомов или молекул, в противоположность тепловым величинам, которые, как правило, относятся к одному молю, т. е. $6{,}06 \cdot 10^{23}$ молекул. Воспользовавшись известными значениями величин h и e, мы получим следующие переводные множители:

1 вольт эквивалентен 8100 $см^{-1}$ или эквивалентен 23,07 *кг кал/моль*.

Все три единицы в последующем будут нами применяться.

Распад молекулы на ее составные части спектроскопически может быть осуществлен следующими тремя способами: 1) можно разрушить связь молекул бомбардировкой электронами и требующееся для этого напряжение определить по известным методам электронных ударов; 2) можно сообщить молекуле путем возбуждения (термического или электрического) такое вращение, что центробежная сила превысит связь и молекула разлетится; 3) можно сообщить колебанию ядер такую энергию, что химическая связь будет разорвана и молекула опять-таки диссоциирует.

Практической применимости первого метода разложения пока что препятствуют трудности, которые встречаются при интерпретации получаемых результатов: при нынешнем состоянии наших сведений о полосатых спектрах из кривых тока и напряжений, определяющих критические потенциалы, мы не можем с достаточной уверенностью различить потенциал возбуждения от потенциала ионизации или диссоциации. Лишь в некоторых случаях (H_2, N_2) оказалось

*

возможным косвенными методами сделать заключение об энергиях диссоциации и притом с довольно большой погрешностью. Таким образом этот метод пока может применяться лишь для подтверждения результатов, полученных другими методами.

Что касается второго метода, то можно привести несколько примеров, из которых следует, что уже при относительно малой энергии вращения молекула может сделаться неустойчивой. Спектроскопически это сказывается в том, что внутри полосы, отдельные линии которой представляют различные скорости вращения молекулы, начиная с некоторой определенной линии, интенсивность серии внезапно падает, сами линии становятся весьма нерезкими и в конце концов совсем исчезают. Так, например, у молекулы HgH серия обрывается при $m = 31$, что соответствует в круглых числах энергии вращения 5000 $см^{-1}$, в случае AlH серия обрывается при $m = 23$ (энергия 3400 $см^{-1}$), а у повидимому очень неустойчивой молекулы CaH серия обрывается уже при $m = 11$ (энергия 540 $см^{-1}$).

Как показал Лудлов [1] условием этой неустойчивости вращения является обращение в нуль второй производной в конечных разностях от энергии вращения, т. е.

$$\frac{\Delta^2 F(m)}{\Delta m^2} = 0. \qquad (27)$$

Однако, едва ли допустимо без всяких оговорок отождествлять эту предельную энергию вращения с энергией диссоциации, так как мы в настоящее время ничего еще не можем сказать о механизме подобного разделения и даже должны считать, что атомы молекулы, вследствие центробежной силы, разлетаются с избытком кинетической энергии. Если это так, то истинные величины энергии диссоциации должны быть меньше находимых подобным образом. Единственный случай, в котором это до сих пор могло быть проверено, представляет молекула HgH. В этом случае оказывается, что энергия диссоциации, определенная по третьему

[1] H. Ludloff. Z. Physik. *39*, 528, 1926.

методу с достаточной точностью составляет 2990 $см^{-1} = 0{,}37\ V$, т. е. на самом деле значительно меньше, нежели максимальная энергия вращения (5000 $см^{-1}$). Для двух других упомянутых выше молекул, к сожалению, еще отсутствуют результаты определения энергии диссоциации из колебаний ядер.

Упомянутое выше явление (размытость линий и ослабление интенсивности серий) должно быть тесно связано с совершенно аналогичным явлением, наблюденным Анри[1] в большом ряде спектров, а именно — в большинстве спектров многоатомных молекул. Явление это, которое Анри назвал „предиссоциацией" молекулы, состоит в следующем. Если исследовать структуру ряда полос, отвечающих одному и тому же электронному переходу, то при возрастании колебания оказывается, что, начиная с известной границы, полосы становятся размытыми и сплошными, тонкая структура вращения исчезает и в конце концов только одни колебания ядер оказываются квантованными. В известных случаях, как, например, у S_2, NO_2, SO_2, переход от спектра с квантованным вращением к спектру со сплошными полосами происходит совершенно внезапно, так что границу можно определить с точностью до нескольких десятых Онгстрема. Число последовательных состояний колебаний с квантованным вращением, которым обладает молекула прежде чем наступит предиссоциация, весьма различно в зависимости от вещества. Исследование свойств молекул в этом состоянии предиссоциации показало далее, что молекулы становятся более активными в отношении химических реакций и что флуоресценция при возбуждении соответствующими лучами становится очень слабой, что, наконец, частота колебаний атомов становится меньше, а следовательно, расстояние ядер — больше и что предиссоциация по мере возрастания температуры проявляется уже при малых квантовых числах колебаний. Все это говорит в пользу того, что здесь наблюдается переход к более неустойчивой молекуле. Однако, что именно

[1] V. Henri. Structure des molécules. Paris, 1925; Z. Physik. *49*, 774, 1928; ср. также K. F. Bonhoeffer und L. Farkars. Z. Phys. Chem. *134*, 337, 1927.

скрывается за этим явлением, еще не вполне ясно. Я приведу таблицу, составленную на основании данных Анри.

ТАБЛИЦА 10.

Предиссоциация.

Молекула	Частота колебаний a	Уровни колебаний		Граница предиссоциации
		устойчивые n	неустойчивые n'	
Сера S_2	924	14	8	λ 2794 Å
Сернистый ангидрид SO_2 .	220	22	9	2800
Формальдегид H_2CO . . .	1190	8	6	2700
Фосген Cl_2CO	457	9	7	2700
Метиламин CH_3NH_2	280	3	14	2450
Бензол C_6H_6	920	10	1	2200
p-Хинон $O_2C_6H_4$	1100	4	3	4420
Пиридин NC_5H_5	480	4	2	2750

Возможность третьего и наиболее интересного случая разложения молекул — неустойчивость колебаний ядер — была впервые указана и самым обстоятельным образом исследована Франком. Франк рассмотрел с этой целью некоторое число типичных спектров абсорбции (Cl_2, Br_2, I_2), у которых полосы кантовой серии (т. е. полосы $n'' = \text{const}$, $n' = 0, 1, 2, 3 \ldots$) сливаются в некотором месте, к которому совершенно так же как и к границе линейного спектра примыкает область сплошной абсорбции. В случае атома это явление, как известно, объясняют его ионизацией, в случае молекулы Франк видит в этом признак распада молекулы на составляющие ее атомы, при чем здесь оба атома молекулы должны разлетаться с избытком кинетической энергии и тем самым — давать начало сплошной абсорбции. Для лучшего понимания этого явления возвратимся к рис. 1 (см. вып. 5, стр. 636), на котором показана зависимость потенциальной энергии связи молекулы от расстояния атомов. Мы видели, что потенциальная энергия с уменьшением расстояния атомов до минимума — положение равновесия —

убывала, а затем быстро возрастала. Ордината этого минимума потенциала есть не что иное, как наша энергия распада, т. е. потенциальная энергия, которая должна быть затрачена для того, чтобы полностью разъединить друг от друга оба атома.

При возбуждении молекулы атомы совершают колебания около положения равновесия и притом с тем большей амплитудой, чем больше подведено энергии колебаний, т. е. чем больше соответствующее квантовое число полосы. Таким образом из того факта, что кривая потенциала асимптотически приближается к оси r, следует непосредственно, что молекуле не может быть сообщено сколь угодно большое

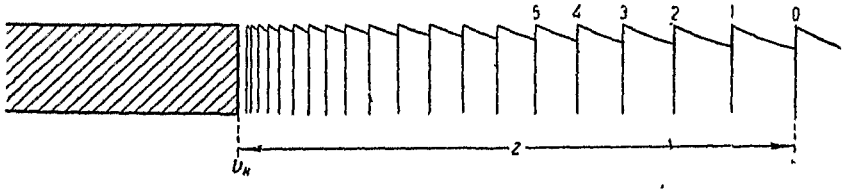

Рис. 15.

количество энергии колебаний и что, поэтому, последовательность полос, длина которой представляет собой не что иное как выраженная в единицах частоты энергия колебаний, должна асимптотически приближаться к некоторой границе. Место слияния полос, которое при очень малых сериях может быть легко найдено экстраполяцией, обнаруживается при начинающемся распаде молекул, и его расстояние от первой полосы серии, перечисленное в единицах энергии, дает необходимую для этого распада энергию (рис. 15). Следует заметить, что примыкающий к месту слияния полос сплошной спектр, как правило, наблюдается только при абсорбции, ибо он соответствует избытку энергии, который молекула сохраняет после диссоциации. Так, например, если распад вызывается фотохимически, то атомы разлетаются с соответствующим избытком потенциальной энергии. Обратный процесс испускания означал бы, что два атома, которые уже заранее обладали именно этой энергией

в качестве избыточной энергии, встречаются с тем, чтобы образовать молекулу — процесс относительно редкий и могущий происходить лишь при высоких температурах.

Таким изящным способом энергия диссоциации легко может быть определена спектроскопически. При этом однако следует принять во внимание еще целый ряд точек зрения. Прежде всего мы можем полосы объединить в системы полос двумя способами, в зависимости от того, выберем ли мы полосы, отвечающие одному и тому же начальному состоянию (продольные серии), или одному и тому же конечному состоянию (поперечные серии). В случае полностью возбужденных молекул, т. е. таких, у которых возбуждены все три вида энергии — электронная энергия, энергия колебаний и энергия вращения — а только такими молекулами мы и ограничимся при последующих рассуждениях — мы можем установить по спектру всегда две серии распада. Другими словами, каждое состояние возбуждения электронной системы нашей молекулы обладает спектроскопически определяемой энергией распада. Но я уже указывал на то, что при распаде молекулы обыкновенно получаются не нормальные, но возбужденные атомы и что связь между энергией диссоциации, энергией распада молекулы и энергией возбуждения атомов выражается равенством

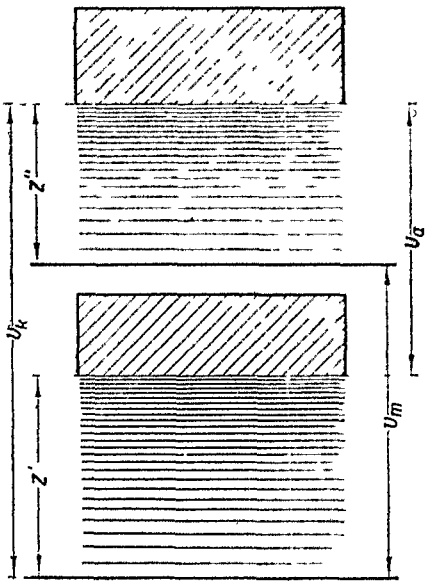

Рис. 16.

$$D_m = Z_m - A_a. \tag{25}$$

Отсюда вытекают некоторые важные следствия, которые мы выясним при помощи диаграммы энергии (рис. 16). Здесь v_m означает энергию возбуждения электронной системы на-

шей молекулы, которая равнозначна с частотой нулевого места системы полос n', $n''=0$. Z' и Z'' суть длины последовательностей полос в начальном и конечном состоянии, т. е. соответствующие энергии распада молекулы. Далее, легко видеть, что ν_k есть частота места слияния в возбужденном состоянии. Чтобы достигнуть этого места от самого низшего уровня энергии, мы можем итти двумя путями. Во-первых, мы можем сначала возбудить электронную систему молекулы и затем эту возбужденную молекулу разложить на атомы; тогда $\nu_k=\nu_m+Z''$. Во-вторых, мы можем сначала разложить невозбужденную молекулу на два атома (простоты ради мы допустим, что один атом всегда находится в нормальном состоянии, а другой обладает энергией возбуждения A_a') и после этого разложения один из получившихся атомов перевести из состояния A_a' в состояние A_a'', получающееся при распаде возбужденной молекулы. Для этой последней операции требуется затрата энергии $\nu_a=A_a'-A_a''$, и мы получим то же состояние, что и в первом случае. Таким образом вообще имеет место равенство

$$\nu_k=\nu_m+Z''=\nu_a+Z'. \qquad (28)$$

Отсюда следует прежде всего, что расстояние частот обоих мест слияния, т. е. ν_k-Z' равно разности энергии двух атомных состояний[1] и вместе с тем частоте некоторой атомной линии. Если в частном случае оба места слияния совпадают, то и продукты распада в начальном и конечном состоянии молекулы — одни и те же.

Таким образом если можно определить длины последовательностей полос (например, путем экстраполяции серийальной формулы) и если известны состояния возбуждения продуктов распада, то уравнение (25) тотчас дает и энергию диссоциации соответствующего состояния молекулы. Однако интерес представляет главным образом энергия диссоциации наиболее низкого уровня энергии молекулы, т. е. нормаль-

[1] А именно — состояний, на которые молекула распадается в нормальном и в возбужденном состоянии.

ного состояния. Определению этой энергии помогает уравнение (28), из которого непосредственно следует соотношение

$$D_n = D_m + A_m. \tag{29}$$

Следовательно, мы должны к энергии диссоциации, определенной из уравнения (25), прибавить — в большинстве случаев известную — энергию возбуждения соответствующего состояния молекулы, с тем, чтобы сразу получить энергию диссоциации основного состояния. Еще проще складываются обстоятельства, когда мы можем разложить молекулу непосредственно путем поглощения света, т. е. фотохимически: в этом случае — как уже было упомянуто — в спектре абсорбции непосредственно доступно наблюдению место слияния полос конечного состояния ν_k, расположенное в начале сплошной абсорбции. Тогда по уравнениям (28) и (25) имеет место простое соотношение:

$$D_n = \nu_k - A_a''. \tag{30}$$

Существует еще один путь, который, при известных обстоятельствах, приводит нас к цели: мы разлагаем сначала молекулу на нейтральные нормальные атомы, для чего нам необходима энергия диссоциации D_n; затем мы ионизируем один из атомов, что требует затраты работы ионизации J_a. С другой стороны мы можем ионизировать сначала молекулу (работа J_m'), и затем эту ионизированную молекулу разложить на нейтральный и ионизированный атом — оба в основном состоянии (работа D_i). Конечное состояние в обоих случаях одно и то же, и потому всегда справедливо равенство:

$$D_n + J_a = D_i + J_m. \tag{31}$$

Мы видим таким образом, что при посредстве указанных равенств результаты, получаемые из линейных спектров атома (J_a, A_a), оказываются тесно связанными с известными предельными значениями соответствующих полосатых спектров.

Мы поясним теперь эти равенства первоначально на примере молекулы водорода. Водород обладает в ультрафиолетовой части (Шумановская область) в настоящее

время хорошо исследованным спектром абсорбции, который составляется из двух систем полос с общим основным состоянием. Нулевое место n', $n''=0$ одной системы лежит у 99 040 $см^{-1}$, нулевое место другой системы — у 90080 $см^{-1}$; место слияния у нормального состояния молекулы, в данном случае удобно определяемое экстраполяцией, лежит ниже этих нулевых мест в круглых числах на $Z'=35\,250\ см^{-1}$ ($=4{,}34$ V). Экстраполяция в обоих состояниях возбуждения, вследствие малой длины наблюдаемой последовательности полос, дает довольно неточные результаты, однако оказывается, что оба места слияния в пределах точности измерений совпадают. Получается среднее значение $\nu_k=118\,000$ ($=14{,}6$ V). Расстояние мест слияния начального и конечного состояний составляет вместе с тем в обоих случаях в круглых числах $118\,000-35\,250=82\,750\ см^{-1}$ ($=10{,}2$ V). Но это—как раз энергия возбуждения первой линии серии Лаймана, которая лежит у λ 1215 (82 250 $см^{-1}=10{,}15$ V). Мы можем таким образом заключить отсюда, что начальное состояние молекулы (основное состояние) во всяком случае дает два *нормальных* атома, но возбужденная молекула дает нормальный и возбужденный атом, электрон которого находится на двухквантовой орбите 2^2P_1.

Далее из теории атома водорода [1] мы знаем, что это двухквантовое состояние должно быть двойным с разностью энергий, в данном случае, конечно, не ощутительной ($\Delta\nu=0{,}366$). Мы можем поэтому заключить, что одна система полос при распаде дает атом 2_1, а другая — атом 2_2. Обе эти системы полос соответствуют, таким образом, тесному дублету линии Лаймана λ 1215. Из длины серии полос в основном состоянии получается энергия диссоциации, равная $4{,}34$ V $=100$ *кг кал.*; из определяемого экстраполяцией общего места слияния конечных состояний ($118\,000=14{,}6$ V) после вычитания энергии возбуждения атомов (10,15 V) получается энергия диссоциации 4,4 V —

[1] Теорию водородного спектра (Бор) следует считать известной. λ 1215 соответствует формула

$$\nu=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right).$$

с меньшей точностью. С другой стороны молекула водорода может быть разложена непосредственно фотохимически, путем поглощения света: при λ 849,4 (14,53 V) резко обнаруживается свидетельствующая об этом распаде область сплошного поглощения. Если, опять-таки отнять энергию возбуждения 10,15 V [уравнение (30)], то получается, в хорошем согласии с предшествующим, величина $D_n = 4{,}38$ V = = 101 *кг кал.* Так как, далее, мы знаем потенциалы ионизации атома (13,54 V) и, приближенно, потенциал ионизации молекулы (16,1 + 0,2 V), то из уравнения (31) получается для энергии диссоциации теоретически особенно интересного иона H_2^+ величина 1,8 V = 42 *кг кал.* Полосатый спектр иона H_2^+ еще не установлен, однако предполагают, что части известного многолинейного спектра водорода испускаются H_2^+.

В этом наиболее благоприятном случае мы имеем таким образом три взаимно контролирующих определения энергии диссоциации, которые позволяют установить последнюю с точностью в круглых цифрах до 0,5%. Результатами этими мы обязаны главным образом работам Уитмера[1] и Дикке и Гопфильда.[2] Столь же благоприятные условия, как у водорода, мы находим во всех тех случаях, когда мы можем предпринять разложение молекулы фотохимически, путем поглощения света, т. е. практически для многих спектров абсорбции. Поэтому мы рассмотрим первоначально именно эти случаи, которые ограничиваются элементами первой (Na_2, K_2 и NaK), шестой (O_2, S_2, Se_2, Te_2) и седьмой группы (Cl_2, Br_2, J_2) периодической системы.

В особенности группа галоидов отличается характерными полосатыми спектрами, в которых серии полос возбужденного состояния поражают своей длиной: их можно проследить почти непосредственно вплоть до места слияния и последнее, кроме того, определить по началу сплошной абсорбции. У хлора место слияния лежит у λ 4785, у брома — λ 5107, у иода — λ 4995. Места слияния основного со-

[1] E. E. Witmer. Phys. Rev. *28*, 1223, 1926.
[2] G. Diecke, J. J. Hopfield. Z. Physik. *40*, 299, 1926.

стояния, вследствие недостаточной длины наблюдаемой последовательности полос, установить трудно; только у иода, где при помощи резонансного спектра (флуоресценция) может быть получено приблизительно 27 членов серии полос, возможна почти уверенная, однако все же довольно значительная экстраполяция [1] (от $n' = 27$ до $n' = 112$). Место слияния следует искать приблизительно на 13 500 $см^{-1}$ ($= 1{,}67$ V) ниже нулевого места $n'/n'' = 0{,}0 = 15\,600$; следовательно оно удалено от конечного состояния приблизительно на $20\,050 - 13\,500 = 6550$ $см^{-1}$ ($= 0{,}8 \pm 0{,}2$ V). Но это соответствует, в пределах погрешности, энергии возбуждения атома иода от низшего $^2P_2$ состояния до следующего высшего $^2P_1$ (другой энергии возбуждения подобного порядка величины у иода вообще не имеется). Таким образом мы можем принять, что у иода, а также и у других галоидов молекула в нормальном состоянии распадается на два нормальных атома, а в возбужденном — на нормальный атом $^2P_2$ и на возбужденный $^2P_1$. Тем самым определяются энергии диссоциации (ср. табл. 11).

Менее благоприятно складываются обстоятельства в 6 группе периодической системы. Лучше всего обстоит дело у кислорода, который представляет кстати наибольший интерес. Здесь известно два спектра абсорбции: атмосферные полосы абсорбции кислорода в красной части и спектр абсорбция в ультрафиолетовой части. В последнем спектре серия полос возбужденного состояния может быть прослежена почти непосредственно до места слияния, так что экстраполяция незначительна (от $n'' = 18$ — последнего измеренного канта у λ 1756 до $n'' = 21$); сплошная абсорбция начинается у λ 1751 ($Z = 7{,}05 \pm 0{,}03$ V $= 162$ *кг кал*). Аналогичные значения дает конечное состояние атмосферных полос (7,0 V) и общее основное состояние (6,7 V), хотя в обоих случаях экстраполяция значительна (от $n'' = 4$ до $n'' = 51$ и от $n' = 17$ до $n' = 69$). Наиболее низкий терм атома кислорода представляет триплетный терм ^3P_i, у которого разности уровней составляют лишь несколько сотых

[1] R. Mecke. Ann. d. Phys. *71*, 104, 1923.

вольта (0,01 или 0,02 V), так что они в данном случае не поддаются обнаружению. Таким образом мы вновь имеем распад в основном состоянии молекулы, вероятно, на нормальные атомы и на атомы ^3P_i — в возбужденных состояниях. Иной возможности здесь не имеется, так как следующий высший терм атома кислорода требовал бы энергии возбуждения в 9,1 V.[1] У других элементов — S_2, Se_2 и Te_2 обстоятельства складываются аналогично, однако менее благоприятно, так как места слияния у них нельзя определить с такой точностью. Далее сюда присоединяется трудность, состоящая в том, что у селена и телура мы еще не знаем низших ступеней возбуждения атомов, и потому последние приходится оценивать при помощи данных для кислорода и серы. Получающиеся результаты приведены в табл. 11.

У щелочных металлов, которые в парообразном состоянии иногда также встречаются двуатомными, установлены спектры абсорбции Li_2, Na_2, K_2 и даже NaK. Для энергии

[1] Эти утверждения нуждаются в поправке. Прежде всего Герцбергом показано (Z. physik. chemie, B. *4*, 223, 1929), что при распаде кислорода получаются атомы не в состоянии ^3P, но один из атомов после диссоциации находится в состоянии ^1D. Энергия возбуждения этого состояния ^1D, однако, неизвестна. В виду этого автор настоящей статьи, Р. Мекке (Naturwiss. № 51. 23 дек. 1929, p. 996) оценил энергию диссоциации следующим образом. Из опытов Норриша, исследовавшего фотохимический распад NO_2, известно, что при длинах волн бо́льших 3700 Å распад не идет. Таким образом можно предполагать, что эта длина волны λ 3700 отвечает месту слияния полос. Ей соответствует энергия 3,35 V или 77 *кг кал*. С другой стороны на основании своих еще не опубликованных результатов Мекке утверждает, что продуктами фотохимического распада NO_2 являются NO и O. Наконец энергия термического распада NO_2 на NO и O_2 хорошо известна и равна 13 *кг кал*.

Таким образом

$$\text{Фотохимически: } NO_2 + 77 \text{ кг кал} = NO + O.$$

$$\text{Термически: } NO_2 + 13 \text{ кг кал} \rightleftharpoons NO + \frac{1}{2} O_2.$$

Из этих уравнений путем вычитания сразу получается для энергии диссоциации кислорода 128 *кг кал*, а отсюда энергия возбуждения ^1D = терма равна 1,4 V. *Прим. Э. Ш.*

диссоциации однако только в случае Na_2 получены достоверные числовые данные. Диаграмма поясняет складывающиеся здесь обстоятельства, которые аналогичны тому, что наблюдается в случае водорода. Здесь также имеется два спектра абсорбции — „зеленый" и „красный". Место слияния основного состояния лежит на 1,0 V над нулевым уровнем, места слияния обеих ступеней возбуждения вновь совпадают в пределах точности измерения, при чем серия полос зеленой системы имеет длину 4850 $см^{-1}$ (0,6 V), а серия красной системы имеет длину 101 000 $см^{-1}$ (1,25 V) (рис. 17).

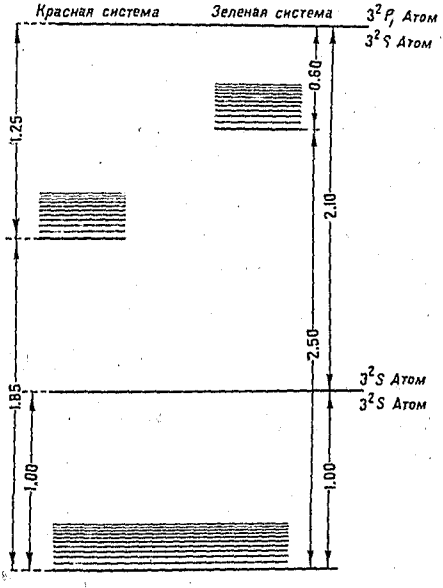

Рис. 17.

Расстояние мест слияния конечного и начального состояния соответствует в точности частоте D — линий атома натрия 5890/96. Отсюда, как и прежде, мы делаем заключение о распаде основного состояния на два нормальных атома, а возбужденного — на нормальный и на атом в состоянии ^2P_i. Вероятно одна система вновь приводит к атому в состоянии $^2P_1$, другая — к состоянию $^2P_2$. Соответствующая разность энергии при экстраполяции однако не может быть установлена.

Следовательно энергия диссоциаций молекулы Na_2 равна 1,0 V = 23 *кг кал.*

В предыдущих примерах особенно замечательно, что, как и можно было ожидать, наблюдаются лишь те спектры абсорбции, которые связаны с наиболее низкими термами соответствующих атомов, а именно с термами 1^2S и 2^2P_i у водорода и натрия, с термами ^2P_i у галоидов и с триплетом ^3P_i у атома кислорода.

Во многих случаях, особенно у спектров испускания,

последовательности полос не могут быть прослежены вплоть до места слияния их в спектре. В таком случае приходится прибегать к более или менее значительной экстраполяции сериальной формулы $an - bn^2$ — экстраполяции, которой мы уже неоднократно пользовались в приведенных примерах. Бердж и Шпонер [1] показали, однако, что во многих случаях эта, на первый взгляд кажущаяся недостоверной, экстраполяция формулы с двумя постоянными дает значение, обладающее точностью в пределах 0,1 V. Это происходит потому, что в первом приближении при экстраполяции влияния высших членов сериальной формулы взаимно уничтожаются. На самом деле можно с успехом пользоваться формулой: [2]

$$\nu_k = \nu_m + \frac{a^2}{4b}. \qquad (32)$$

Мы ограничимся здесь лишь немногими примерами; что касается формул, то следует указать на таблицы от 1 до 4.

У кислорода экстраполяция ультрафиолетового спектра показывает, что энергия диссоциации в основном состоянии молекулы составляет 11,7 V, экстраполяция первой положительной группы приводит к значению 11,9; с другой стороны Шпонер из спектра послесвечения азота (см. ниже) и измеренного ранее его потенциала возбуждения получила значение 11,4 V. Далее можно привлечь на помощь также и ионизированную молекулу. Для последней получается несколько неуверенное значение 9,5 V в качестве потенциала диссоциации. При помощи измеренных потенциалов ионизации молекулы (16,5 V) и атома (14,5 V), для нейтральной молекулы вычисление при помощи уравнения (31) дает величину 11,5 V. Таким образом в среднем получается энергия в 11,6 V = 268 *кг кал* и это — как раз та энергия, которая требуется для того, чтобы разложить молекулу азота на ее атомы. Известным контролем этого

[1] R. T. Birge and H. Sponer. Phys. Rev. *28*, 259, 1926.

[2] Максимум n определяется из условия $\frac{d\nu}{dn} = a - 2bn = 0$. Подставляя это в $\nu = \nu_m + an - bn^2$, получаем приведенную формулу.

значения может служить еще величина, получаемая из спектра окиси азота. В последнем случае при посредстве несколько неуверенной экстраполяции получается для основного состояния молекулы NO энергия диссоциации в 7,9 V = 182 *кг кал*. Из теплового эффекта реакции

$$N_2 + O_2 = 2\,NO - 43{,}1 \text{ кг кал}$$

можно далее по уравнению (24) вычислить энергию диссоциации азота, так как энергия диссоциации кислорода уже известна. Таким образом получается 246 *кг кал* — величина, которая лишь вследствие недостоверности экстраполяции у NO оказывается несколько низкой.

В случае окиси углерода, которую мы рассмотрим в качестве последнего примера этого типа, для основного состояния, получается величина 11,2 V = 254 *кг кал*. И здесь также возможна проверка при помощи реакции

$$C_{\text{тверд.}} + \frac{1}{2} O_2 = CO + Q,$$

если для теплоты сублимации углерода воспользоваться величиной 141 *кг кал*, сообщенной Коном и Гуккелем.[1] Вычисление приведено уже на стр. 753 (CO = 249 *кг кал*).

Рассмотренный выше метод определения энергии диссоциации по месту слияния полос, которое определяется экстраполяцией, применим лишь к гомеополярным соединениям, т. е. к соединениям, которые при распаде не дают ионов. При попытках оптического определения энергии диссоциации также и в случае полярной связи, оказалось прежде всего, что число истинно полярных молекул в газообразном состоянии (спектры в этих случаях наблюдаются только для газообразных молекул) повидимому меньше, чем это думали раньше и что вообще нельзя резко различать полярную и неполярную связь. Так, например, в случае галоидо-водородных соединений в газообразной форме, также и на основании иных критериев (например молярной рефракции) мы должны заключить о неполярной связи, хотя эти соединения в растворе тотчас распадаются на ионы.

[1] H. Kohn und M. Guckel. Naturwiss. *12*, 139, 1924.

При вычислении энергии диссоциации по длинноволной границе сплошной абсорбции у иодистого водорода (λ 3200) после вычитания энергии возбуждения получающегося атома иода (0,91 V) получается $D = 67$ *кг кал* — величина, хорошо совпадающая с вычисленной по уравнению (24) из D для H_2 и J_2 и теплового эффекта. Равным образом весьма грубая экстраполяция инфракрасных полос абсорбции HCl дает D приемлемую величину, а именно 111 *кг кал* по сравнению с вычисленным значением 101 *кг кал*. Точно также Кун и Франк [1] показали, что в случае галоидо-серебряных соединений связь, повидимому, неполярная, и определили энергии диссоциации по методу слияния полос. У полярно связанных щелочно-галоидных соединений по Франку, Куну и Ролефсону [2] обстоятельства складываются так, что хотя разложение в основном состоянии дает ионы, но возможно также и фотохимическое разложение путем поглощения света. В этом случае при возбуждении молекулы, в противоположность неполярным молекулам, распад дает два нейтральных и нормальных атома, так как возбуждение должно обусловливать переход электрона от одного партнера к другому. Здесь изучены сплошные спектры поглощения — при высоких температурах кроме того еще диффузные последовательности полос со стороны длинных волн — которые состоят из двух областей абсорбции: длинноволная граница одной из них соответствует распаду на два нормальных атома, между тем как граница другой — распаду на нормальный атом щелочного металла и возбужденный ($^2P_1$) атом галоида. В случае соединений хлора, вследствие малой разницы энергии, обе эти области абсорбции неразличимы, у других галоидов разности частот приблизительно совпадают с энергией возбуждения соответствующего галоида. Однако границы можно установить лишь очень грубо. Числовые значения см. табл. 11.

В заключение я еще укажу для полноты два оптиче-

---

[1] J. Franck und H. Kuhn. Z. Physik. *43*, 164, 1927; *44*, 607, 1928.

[2] J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson. Z. Physik. *43*, 155, 1927.

ТАБЛИЦА 11.

Энергии диссоциации.

Молекула	Верхний предел слияния	ν_k в вольтах	Состояние возбуждения	Энергия диссоциации	D химически
H_2	849,4Å	14,51	$^2P_j = 10{,}15$ V	$4{,}36 \pm 0{,}01$ V $= 100{,}5$ *кг кал*	70—100 *кг кал*
O_2	1751	7,05	$^1D = 1{,}4$ V	$5{,}6 \pm 0{,}1 = 128$	—
O_2^+	—	6,5	$\sim 0{,}01$	$6{,}5 \pm 0{,}3 = 150$	—
Cl_2	4785	3,58	$^2P_1 = 0{,}11$	$2{,}47 \pm 0{,}02 = 57{,}0$	57
Br_2	5107	2,41	$^2P_1 = 0{,}45$	$1{,}96 \pm 0{,}02 = 45{,}2$	46
J_2	4995	2,47	$^2P_1 = 0{,}94$	$1{,}53 \pm 0{,}01 = 35{,}2$	34,5
Na_2	(4000)	3,1	$^3P_j = 2{,}10$	$1{,}0 \pm 0{,}1 = 23$	—
N_2	—	—	—	$11{,}6 \pm 0{,}2 = 268$	—
N_2^+	—	—	—	$9{,}1 \pm 1 = 210$	—
NO	—	—	—	$7{,}9 \pm 0{,}5 = 182$	191 $N_2 + O_2$
CO	—	—		$11{,}0 \pm 0{,}5 = 254$	250 из O_2
CO+	—	—	—	$9{,}6 \pm 0{,}3 = 222$	—
TlCl*	<1850	6,7	Tl λ 3776 3,28 V	3,4 =>78	87
TlBr*	1915	6,5		$3{,}2 \pm 0{,}1 = 74$	73
TlJ*	2085	5,9		$3{,}6 \pm 0{,}3 = 61$	58
NaJ*	2460	5,0	Na λ 5890/96	$2{,}9 \pm 0{,}1 = 69$	69
CsJ*	2085	5,9	Cs λ 4555/93	$3{,}2 \pm 0{,}2 = 74$	75
CaBr	3300	3,8	—	$3{,}8 \pm 1 = 88$	104
KJ	3800	3,2	—	$3{,}2 \pm 1 = 75$	84
KBr	3100	3,9	—	$3{,}9 \pm 1 = 90$	100
KTl	2800	4,5	—	$4{,}5 \pm 1 = 105$	103
NaBr	3100	3,9	—	$3{,}9 \pm 1 = 90$	84
AgCl	—	(3,1)	Cl 0,11 V	$3{,}0 \pm 0{,}5 = 70$	—
AgBr	—	(3,1)	Br 0,45	$2{,}7 \pm 0{,}5 = 62$	—
AgJ	—	(3,2)	J 0,94	$2{,}3 \pm 0{,}5 = 53$	47
Cd_2	2561	4,82	$^3P_j = 3{,}78$	$1{,}03 \pm 0{,}03 = 23{,}8$	—

* Определено по методу Теренина (метод флуоресценции).

ских метода определения или оценки энергии диссоциации, не останавливаясь на них детально. Метод флуоресценции Теренина состоит в том, что соответствующий газ освещается светом определенной длины волны, т. е. определенной энергии и при этом наблюдается, не дают ли о себе знать возникающие путем фотохимического разложения атомы испусканием той или иной спектральной линии. Запас энергии самого длинноволнового света поглощения, который уже дает подобный эффект за вычетом энергии, испускаемой после распада молекулы атомной линией, очевидно, дает энергию диссоциации молекулы. Таким образом здесь место слияния определяется экспериментально с помощью чувствительного реагента (испускание спектральной линии). Теренин исследовал таким образом молекулы NaJ, CsJ, CuJ, TlJ, TlCl, TlBr; в случае TlJ было, например, установлено, что линия таллия λ 2776 (и λ 5351) испускается уже при абсорбции длины волны λ 2080 ± 20. Последняя соответствует энергии в 136 *кг кал/моль*, линия таллия — энергии в 75 *кг кал*, так что энергия диссоциации должна быть $136 - 75 = 61 \pm 1$ *кг кал*.

Метод хемилюминесценции (Габер и Циш) основан на обратном процессе: оптическом использовании освобождающейся теплоты соединения. Явление хемилюминесценции состоит в том, что атомы, соединяясь в молекулы, освобождают энергию, которая идет на оптическое возбуждение атомов или молекул участников реакции или примешанного постороннего газа. Наивысшая получаемая при этом ступень возбуждения, устанавливаемая по испусканию соответствующих линий, дает в таком случае верхний предел энергии связи или диссоциации. Таким путем Шпонер [1] определила, например, из свечения активного азота энергию диссоциации молекулы азота.

В случае гомологичных соединений можно далее принять, что энергии диссоциаций относятся приблизительно как квазиупругие силы связи. Вследствие этого (сравни стр. 663)

[1] Подробнее см. в статье Шпонер: Ergebnisse d. Exakten Naturwiss. B. VI, S. 25, 1927, где указана также и литература.

из величины наблюденных колебаний ядер можно определить энергию диссоциаций по формуле

$$\nu^2\mu = \text{const}$$

(μ — приведенная масса, см. стр. 633). Эта формула у многих соединений (галоиды и галоидные соединения) оказалась весьма пригодной.

На основании добытого материала, касающегося оптического определения энергии диссоциации, мы теперь в состоянии, пользуясь уравнением (24), вычислять энергии диссоциаций и отщепления ряда других соединений по их калориметрически определяемым тепловым эффектам. Таковы, например, энергии распада некоторых простых водородных соединений (табл. 12). Равным образом для очень

ТАБЛИЦА 12.

Энергии диссоциации гидридов.

2 атома		3 атома		4 до 6 атомов	
HF	185 *кг кал*	H_2O	240 *кг кал*	NH_3	294 *кг кал*
HCl	101	H_2S	175	CH_4	362
HBr	86	H_2Se	145	C_2H_4	464
HJ	68	H_2Te	(130)	C_2H_2	329

многих органических соединений энергии диссоциации легко определять из калориметрически измеренных теплот сгорания. Мы знаем ведь, что сгорание твердого углерода (алмаз) в углекислоту требует в круглых числах 94 *кг кал*, сгорание водорода в жидкую воду — 34,5 *кг кал*; если отнести это к атомным величинам C и H [уравнение (24)], то получается $141 + 94 = 235$ *кг кал* или $50 + 34{,}5 = 84{,}5$ *кг кал*. Если например, углеводородное соединение состоит из x атомов углерода и из y атомов водорода, то энергия диссоциации по уравнению (24) будет

$$D = 236x + 84{,}5y - Q.$$

Но у многих подобных соединений энергии диссоциации сложных молекул чисто аддитивно складываются из работ

отщепления отдельных атомов; работа отделения таких связей, следовательно, в широких пределах независима от соседних связей. Так, например, в алифатических углеводородных рядах энергия связи возрастает в результате присоединения группы CH_2 всякий раз на 247 *кг кал.* При каждом таком присоединении добавляется одна связь C — C и одна связь C — H, так что, пользуясь еще величинами *D* для CH_4, C_2H_6 и т. д., можно вычислить энергии связи C—H и C — C. Аналогично можно из C_2H_2 и C_2H_4 или же C_6H_6 вычислить энергии отделения двойных (C = C), тройных (C ≡ C) и циклических C — связей (табл. 13). Далее оказы-

ТАБЛИЦА 13.

Энергии связей.

C — H	90,5 *кг кал*	—C, —C > O (эфир)	171 *кг кал*
C — C (алифатич.)	66		
C = (ароматич.)	98	= C = O (альдегиды)	171
C = C	102	C = O (окись углер.)	248
C ≡ C	148	— C ≡ N (циан)	206

вается, что энергия связи кислорода, как с двумя, так и с одним (4-валентным) атомом углерода всякий раз в круглых числах составляет 171 *кг кал*, в то время как молекула окиси углерода (двувалентный углерод) требует для этого 248 *кг кал.* Этими немногими примерами мы и ограничимся.

VI. Общая изотопия элементов и ее спектроскопическое открытие.

Уже открытие радиоактивных веществ показало, что старые классические представления о неделимости элементов были иллюзией. Это открытие естественным путем привело к понятию изотопии радиоэлементов, т. е. к понятию о таких элементах, которые по всем своим химическим свойствам должны быть отнесены к одному и тому же месту периодической системы, но которые отличаются друг от друга весьма важной величиной, а именно атомным весом,

т. е. той величиной, которая до этого была неразрывно связана с определенным местом периодической системы. Отсюда уже был один только шаг до того, чтобы предположить и у остальных нерадиоактивных элементов подобную общую изотопию и вместе с тем вернуться к воззрениям, впервые развитым Проутом. Доказательство этой общей изотопии дал впервые Астон, при помощи своего массового спектрографа, основанного, как известно, на магнитном и электрическом отклонении пучка каналовых лучей, т. е. пучка положительно заряженных материальных частиц. Подобный прибор, чтобы быть пригодным для названных исследований, должен прежде всего удовлетворять двум условиям: 1) он должен разделять смесь атомов и молекул различной тяжести таким путем, который исключает использование каких бы то ни было химических свойств исследуемых элементов, т. е. путем, основанным исключительно на различии инертных масс атомов; 2) он должен позволять производить определения атомных весов на отдельных частицах с точностью, по меньшей мере, 1 промилле.

Насколько хорошо удовлетворяет этим условиям массовый спектрограф Астона — хорошо известно; равным образом хорошо известны его столь важные для атомной физики результаты. Не следует, однако, забывать, какие экспериментальные трудности должен был побороть при этом Астон для того, чтобы получить подобные результаты. И вот вскоре после опубликования его исследований было справедливо указано, что химик имеет в спектральном анализе метод, который может удовлетворять обоим вышеприведенным условиям и который в отношении чувствительности и возможности разделения атомных и молекулярных смесей, а также в отношении точности измерений, никоим образом не уступает массовому спектрографу, хотя и путь анализа в этом случае может быть длительнее и кропотливее. При этом рассчитывали обнаружить изотопию также и у тех элементов, где массовый спектрограф по техническим причинам до сих пор был неприменим, в частности у элементов с большим атомным весом, а также у таких, у которых трудно получить летучие соединения.

Первоначально пытались обнаружить эффект изотопии в линейных спектрах, т. е. спектрах, которые приписываются светящимся атомам. Однако эти попытки не увенчались бесспорным успехом. Опыты делались с изотопным свинцом, который был изолирован из радиоактивных продуктов распада, а впоследствии также со ртутью и хлором. Лишь впоследствии повидимому удалось у наиболее легкого изотопа лития (6 и 7) истолковать до сих пор не наблюденный спутник красной линии λ 6708, как линию, обусловленную изотопией. [1] На самом деле для обнаружения изотопов атомный спектр мало пригоден. Этот спектр обязан своим происхождением движению электронов атома и потому он легко может дать сведения о химических свойствах атома, но не о величине атомной массы. Таким образом он не удовлетворяет нашему первому условию. Правда, теория водородного атома Бора требует зависимости постоянной Ридберга от массы вследствие так называемого „собственного" движения ядра и притом в отношении массы электрона к массе атома m/M. Для водорода эта зависимость обусловливает разность частот в 59,4 $см^{-1}$ ($R = 109\,737{,}1$; $R_H = 109\,677{,}7$), т. е. красная водородная линия λ 6560 вследствие этого собственного движения ядра должна быть смещена в красную сторону на 3,56 Å. Допуская применимость теории также и к системе из нескольких электронов, следует ожидать, что постоянные Ридберга для обоих наиболее легких изотопов, а именно Li 6 и 7, должны различаться все-таки на $^1/_{42}$ этой величины (1,4 $см^{-1}$). В случае уже упомянутой красной линии лития λ 6708 эта разница влечет за собой разницу в длинах волн на 0,086 Å, которая как раз лежит на границе доступности измерению. Совершенно отвлекаясь от трудностей в теории систем с несколькими электронами, [2] ясно, что линейные спектры для подобного обнаружения мало пригодны.

Гораздо большие надежды на успех подают полосатые

---

[1] H. Schüler und H. Wurm. Naturwiss. *15*, 971, 1922.

[2] Попытку построения такой теории недавно сделал Г. Иоос. Ann. d. Phys. *83*, 1054, 1927.

спектры. Здесь на самом деле в ряде случаев, которые будут подробнее рассмотрены ниже, удалось обнаружить изотопию в смысле ранее приведенных требований 1 и 2. Мы уже видели, что в молекулярных спектрах к движению электронов присоединяется еще вращение атомов около их общего центра тяжести и колебание ядер относительно положения равновесия. В обоих случаях мы имеем дело с движением тяжелых ядер и поэтому мы должны ожидать двух эффектов изотопии: эффекта вращения, наблюдаемого на отдельных линиях полосы, и эффекта колебаний ядер, наблюдаемого на отдельных полосах системы.

Рассмотрим сначала первый эффект и ограничимся при этом двухатомными молекулами, что, впрочем, нисколько не влияет на общность нижеприведенных формул. Энергия вращения подобной молекулы, состоящей из двух ядер, как известно, определяется ее моментом инерции, а именно

$$W_{\text{rot}} = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J} = Bm^2,$$

а скорость вращения выразится соответствующей формулой

$$\omega_{\text{rot}} = \frac{m\,h}{2\pi J}.$$

Так как расстояние ядер обусловлено только расположением электронов и следовательно не зависит от массы ядер, то более тяжелый изотоп должен всегда вращаться медленнее, нежели более легкий. Чтобы можно было вычислить получаемое вследствие этого расщепление линий, примем, что один атом обладает только двумя изотопами с массами μ_1 и $\mu_1 + \Delta$, а другой — является простым; далее, так как $M = \mu_1 + \Delta + \mu_2$ есть молекулярный вес более тяжелого соединения, то разница в энергии обоих видов молекул, обусловленная неодинаково быстрым вращением, будет

$$\Delta W = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 r^2}\left(\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_1 + \Delta}\right) = \frac{\Delta}{M} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} W_{\text{rot}}. \qquad (34)$$

Вспомним далее, что по условию частот Бора каждая спектральная линия представляется разностью двух подоб-

ных энергий; поэтому, если имеется изотопия, то линия должна обнаружить расщепление, имеющее величину

$$\Delta\nu = \left(\frac{\Delta}{M}\,\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)\left(\frac{W'_{\mathrm{rot}} - W''_{\mathrm{rot}}}{h}\right) = \delta \cdot \nu_{\mathrm{rot}} \qquad \left[\delta = \frac{\Delta}{M}\cdot\frac{\mu_2}{\mu_1}\right], \qquad (35)$$

где ν_{rot} по уравнению (15) (стр. 647) имеет весьма наглядное значение: это есть расстояние соответствующей спектральной линии от нулевого места $m = 0$ (рис. 18). Следовательно расщепление растет прямо пропорционально этому расстоянию и отсюда следует, что в ветви, идущей по направлению к канту и затем возвращающейся назад, расщепление исчезает вновь, как только ветвь вторично проходит нулевое место. Иными словами: расщепление линий, вызванное изотопией, совершенно симметрично по отношению к нулевому месту и этим весьма существенно отличается от сходного расщепления линий, которое пропорционально числу m и вызвано взаимодействием вращения с движением электронов (см. стр. 679).

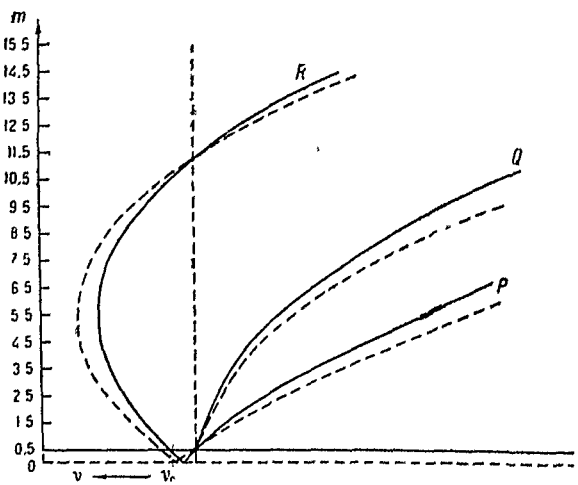

Рис. 18.

Так как мы можем проследить линии одной полосы часто на 100 Å от нулевого места, то δ имеет порядок величины 0,01; поэтому расщепления могут возрастать до нескольких единиц Онгстрема.

При этом можно заметить, что, считая от нулевого места в сторону длинных волн, более тяжелый изотоп вызывает компонент дублета с более короткой длиной волны, а со стороны коротких волн тот же изотоп вызывает компонент с более длинной волной.

Значительно бо́льшую величину расщепления дает второй эффект — эффект колебаний ядер. Энергия колебаний, как известно, выражается

$$W_s = an - bn^2$$

или если мы обозначим факторы постоянных колебания a и b, не зависящие от массы ядра, через f_a и f_b, то энергия выразится

$$W_s = \frac{f_a}{\sqrt{\mu}} n - \frac{f_b}{\mu} n^2, \tag{36}$$

следовательно в этом случае разность энергии обоих изотопных соединений будет

$$\Delta W_s = f_a \cdot n \left[\frac{1}{\sqrt{\mu}} - \frac{1}{\sqrt{\mu'}}\right] - f_b n^2 \left[\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_1 + \Delta}\right]. \tag{37}$$

Но принимая во внимание, что разность масс изотопов Δ по сравнению с атомным весом в большинстве случаев очень мала, можно выражение

$$\sqrt{\frac{1}{\mu'}} = \sqrt{\frac{1}{\mu_1 + \Delta} + \frac{1}{\mu_2}}$$

развернуть в ряд

$$\sqrt{\frac{1}{\mu'}} = \sqrt{\frac{1}{\mu}}\left(1 - \frac{1}{2}\delta\right). \tag{38}$$

В результате получается, совершенно аналогично уравнению (34), расщепление

$$\Delta\nu_s = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta}{M} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} [(a'n' - 2b'n'^2) - (a''n'' - 2b''n''^2)] \tag{39}$$

или, проще, с теми же сокращениями, что и в уравнении (35)

$$\Delta\nu_s = \frac{1}{2}\delta\nu_s. \tag{40}$$

Если отвлечься от фактора 2 перед bn^2, имеющего малое значение, то ν_s имеет опять-таки значение расстояния от нулевого места колебаний (n', $n'' = 0$), т. е. всякая полоса расщепляется на двойную полосу, расстояние которой в первом приближении пропорционально этому удалению. Это расщепление само по себе было бы вдвое меньше эффекта вращения в линиях полосы.

Но так как полосы системы полос простираются на гораздо большие интервалы длин волн (приблизительно на 1000 Å), то это расщепление может принимать значительно большие размеры, нежели первое и потому оно может быть легко обнаружено даже с малыми спектральными аппаратами.

И здесь также полоса более тяжелого изотопа всегда расположена в сторону нулевого места, т. е. ей соответствуют более короткие волны в сторону длинных волн и более длинные волны в сторону коротких волн (рис. 19).

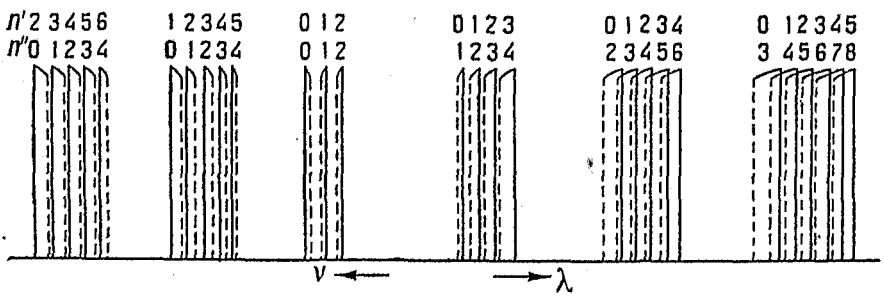

Рис. 19.

Прежде чем я перейду к рассмотрению отдельных результатов, следует еще подчеркнуть некоторые обстоятельства. Как правило оба эффекта конечно налагаются, но тогда полное расщепление равно сумме отдельных эффектов, следовательно

$$\Delta\nu = \delta\left(\frac{1}{2}\nu_a + \nu_{rot}\right);$$

далее легко видеть, что обнаружение изотопии удается тем легче, чем легче изотопы и чем больше разница их масс. Что же касается другого элемента химического соединения μ_2, то его следует выбрать возможно более тяжелым для того, чтобы расщепление сделать большим.[1] Поэтому гидридные соединения мало пригодны для определения изотопов. В тех случаях, когда подобные определения пред-

[1] Небольшое преобразование дает: $\delta = \frac{\Delta}{N_1}\left(\frac{1}{1+\frac{\mu_2+\Delta}{\mu_2}}\right)$.

принимались (CuH, MgH, HCl), наблюдавшиеся расщепления лежали на границе разрешающей способности спектрального аппарата. Удобнее пользоваться окислами и нитридами, но удобнее всего — галоидные соединения, особенно иодистые соединения, так как сам иод не имеет изотопов. Наконец нужно упомянуть, что у молекул с двумя одинаковыми атомами уже в случае только двух изотопов (напр., у Cl_2) расщепление будет иметь три различные величины соответственно трем видам молекул:

$$Cl^{35}Cl^{35},\ Cl^{35}Cl^{37},\ Cl^{37}Cl^{37}.$$

VII. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ.

H, He. Водород и гелий и спектроскопически оказались совершенно лишенными изотопов. При значительной величине ожидаемого здесь эффекта (для гидридных соединений $\delta \sim 1$ (!); для He_2 $\delta = 0{,}12$) эти изотопы едва ли могли бы остаться незамеченными при многочисленных точных исследованиях спектров гидридов, равно как и полосатого спектра гелия.

Однако ни в одном случае не было обнаружено расщепления, которое можно было бы истолковать как эффект изотопии.

Li. Литий есть первый элемент, который по Астону и другим исследователям наверное обладает изотопами. Известно два полосатых спектра лития Li_2 и LiH, которые однако не настолько иссследованы, чтобы можно было осуществить открытие изотопов. Таким образом исследование полосатых спектров лития с точки зрения изотопии есть еще задача будущего.

Be, B. Следующий элемент — Be — должен быть простым. Для этого элемента известен только спектр его окисла — BeO — по которому не могут быть сделаны точные заключения об изотопии. Зато бор обладает двумя изотопами B^{10} и B^{11} и таким образом является первым элементом, у которого удалось обнаружить изотопы спектроскопическим путем. А именно это было сделано на основании

спектра его окисного соединения. В этом спектре в целом были известны три системы полос, из которых только две наиболее интенсивные пригодны для исследования с точки зрения изотопии. Распределение полос и точное числовое выравнивание наблюдений привело Милликена[1] в этом случае к следующим формулам колебаний:

$$B^{11}O:\ \left.\begin{matrix}\nu = 23\,960{,}2\\ \nu = 23\,834{,}0\end{matrix}\right\} + (1258{,}5n' - 10{,}6n'^2) - (1884{,}9n'' - 11{,}68n''^2)$$

$$B^{10}O:\ \left.\begin{matrix}\nu = 23\,956{,}6\\ \nu = 23\,833{,}4\end{matrix}\right\} + (1297{,}3n' - 11{,}7n'^2) - (1939{,}0n'' - 12{,}21n''^2)$$

$$B^{11}O:\ \nu = 43\,166{,}2 + (1280{,}3n' - 10{,}07n'^2) - (1885{,}7n'' - 11{,}77n''^2)$$

$$B^{10}O:\ \nu = 43\,168{,}6 + (1316{,}7n' - 19{,}53n'^2) - (1941{,}5n'' - 12{,}58n''^2).$$

Из этих четырех пар величин частот получаются тотчас приведенные в табл. 14 факторы расщепления, среднее значение которых превосходно совпадает с теоретическим.

ТАБЛИЦА 15.

Изотопия бора.

	$^1/_2\,\delta$	δ
n' (α)	0,0308	0,104
n'' (α)	0,0287	0,045
n' (β)	0,0284	0,046
n'' (β)	0,0296	0,069
Среднее	0,0293	0,062
	$\pm$ 0,0005	$\pm$ 0,009
$BO_{(\text{теоретич.})}$	0,0292	0,059
$BN_{(\text{теоретич.})}$	0,0276	0,056

Также и эффект вращения исследован Дженкинсом[2] и найден в полном согласии с теорией. Он нашел $\delta = 0{,}0595$ по сравнению с $\delta_{\text{теор.}} = 0{,}0593$.

Мы видим таким образом на этом примере, что наши оба условия 1 и 2 для обнаружения изотопии в данном случае хорошо выполняются. Обратно, из этих значений может

[1] R. Mulliken. Phys. Rev. *25*, 259, 1925.
[2] F. A. Jenkins. Proc. Nat. Acad. *13*, 496, 1927.

быть вычислена разница в массах обоих изотопов, для которой получается следующее значение $\Delta = 1{,}004 \pm 0{,}01$. Полученная точность едва ли уступает точности Астоновского массового спектрографа. Спектр бора является, далее, классическим образцом того, каким образом на основании эффекта изотопии можно с достоверностью заключить о носителе спектра. В самом деле в этом случае носителем мог быть также и нитрид бора BN, который долго и считался таковым, ибо для возбуждения спектра применялся активный азот.[1] Однако таблица 14 показывает, что фактор расщепления, вычисленный для BN, не может быть согласован с наблюдением. Тот же спектр принес уже ранее упомянутое важное решение. А именно: Мелликен показал, что эффект изотопии исчезает не при n' и $n'' = 0$, но для n' и $n'' = -\frac{1}{2}$, поэтому он ввел уже до Шрёдингера для квантовых чисел колебания полуцелые значения.

C, N, O, F. Для первых трех элементов известно такое количество полосатых спектров и они изучены так основательно (например спектры C_2, CN, CO, CH, N_2, N_2^+, NO, CO), что эффект изотопии не мог бы быть просмотрен.[1] Мы заключаем поэтому вместе с Астоном, что эти элементы на самом деле не имеют изотопов.[2] То же самое справедливо с некоторым ограничением и для фтора. С этой точки зрения был исследован только CuF.

---

[1] Если вычислить, например, из найденных величин δ атомный вес μ_2, то получается 16,2, т. е. атомный вес O_2.

[2] Утверждение это оказалось, однако, неверным. В самое последнее время Джок и Джонстон (Gioque and Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. *51*, 1436, 3529, December, 1929) путем анализа недавно открытых Бэбкоком на Моунт-Вильсон двух слабых полос в атмосферном спектре абсорбции кислорода, показали, что существует два изотопа кислорода: O^{17} и O^{18}. Доля молекул $O^{18}O^{16}$ в атмосферном кислороде составляет — 1 на 625, доля молекул $O^{17}O^{16}$ — 1 на 5000. — Берджи Кинг (Nature. *124*, 182, 1929) нашли изотоп углерода C^{13} при анализе полосатого спектра испускания углерода, накаленного в вакуумной электрической печи. Оценить процентную долю нового изотопа пока не представилось возможным. Наконец, и у азота найден изотоп N^{15}. При анализе спектра поглощения NO Hoge (Phys. Rev. 1 Dec. 1929, p. 1498) нашел линии, принадлежащие $N^{14}O^{17}$, $N^{15}O^{16}$ и $N^{14}O^{18}$. *Прим. Э. Ш.*

Mg. У этого элемента с успехом было исследовано гидридное соединение MgH, а именно изучался эффект вращения на полосе $\lambda 5211$.[1] Хотя в данном случае в виду того, что мы имеем здесь дело с гидридным соединением, расщепления очень малы ($\delta = 0{,}0016$), тем не менее на этой полосе можно было с достоверностью установить существование трех изотопов магния 24, 25, 26. Совершенно явственно обнаруживаемый остаток в 0,073 *см* (0,029), который следует отнести за счет энергии колебаний, вновь показывает, что полосе отвечают квантовые числа n', n'' $^1/_2$, $^1/_2$, а не 0,0 как это требовалось старой теорией квантов. В спектр окиси магния — MgO — также изученном, изотопия еще не установлена; равным образом это относится к спектрам многочисленных соединений других щелочно-земельных элементов, преимущественно галоидных соединений Ca, Sr и Ba, которые все должны обнаружить эффект легко измеримой величины (например: CaJ (40,44): $\delta = 0{,}0744$; SrJ (86,88): $\delta = 0{,}0137$.

Al. Спектр окисла алюминия известен достаточно, чтобы на основании его можно было сделать заключение об эффекте изотопии. Однако в соответствии с результатом Астона здесь не обнаружены расщепления. Следовательно алюминий есть простой элемент. О спектрах остальных элементов этой группы известно мало.

Si. У кремния на SiN с достоверностью установлены три изотопа 28, 29 и 30 на основании эффекта изотопии в спектре колебаний[2] $\delta = 0{,}0116$ и 0,0227.

K. С целью окончательно установить носителя полосатого спектра К Ричль и Виллар[3] нашли у него эффект колебаний, который отвечает молекуле K_2. По Астону на самом деле К обладает изотопами 39 и 41.

Cu и галоиды F, Cl, Br, J. На галоидных соединениях меди произведены наиболее обширные и плодотворные исследования эффекта изотопии. Поэтому перечисленные

---

[1] W. W Watson and Ph. Rudnik. Astr. Journ., *63*, 20, 1926.
[2] R. S. Mulliken. Phys. Rev. *26*, 319, 1925.
[3] R. Ritsch und D. Villars. Naturwiss. *16*, 219, 1928.

пять элементов рассматриваются совместно. Гидрид меди позволяет обнаружить изотопию, которую следовало ожидать для меди (здесь исследован эффект вращения). Чрезвычайно ничтожное расщепление ($\delta = 0{,}0005$) недостаточно, однако, для установления изотопов меди. Особенно хорошо исследованные галоидные соединения обнаруживают изотопию с абсолютной достоверностью и позволяют, кроме того, одновременно производить испытания на изотопы галоидов. При этом в расчет идет только эффект колебаний, так как разрешающая способность спектральных аппаратов не позволяет производить исследование эффекта вращения. Мы имеем здесь дело со следующими видами молекул:

	$Cu^{63}F$	$Cu^{65}F$	
$Cu^{63}Cl^{35}$,	$Cu^{63}Cl^{37}$	$Cu^{65}Cl^{35}$	$Cu^{65}Cl^{37}$
$Cu^{63}B^{79}$,	$Cu^{63}Br^{81}$	$Cu^{65}Br^{79}$	$Cu^{65}Br^{81}$
	$Cu^{63}J^{122}$	$Cu^{65}J^{127}$	

на котором нанесены значения δ. Расщепление меди растет с возрастанием атомного веса галоида, но наибольшую ширину расщепления дает квартет хлорной меди. Все исследованные спектры чрезвычайно богаты кантами. [1] Таким образом эффект у CuF мог быть установлен на трех различных системах полос, у CuCl — на четырех, у CuBr — на трех и наконец у CuJ — даже на пяти системах. Таким образом всего имелось почти 1000 измерений кантов на 44 системах полос, которые дали достоверное подтверждение изотопии. Было бы излишне сообщать здесь кантовые формулы этих 44 систем. Джевонс [2] смог обнаружить изотопию хлора еще и на спектре хлористого олова. Для соответствующего обнаружения изотопии олова [по Астону олово имеет 8 изотопов: 116, 117, 118, 119, 120 (121), 122, 124] дисперсия его спектрального аппарата была недостаточна ($\delta = 0{,}015$); однако нерезкость полос указывала на существование многочисленных изотопов олова. Равным образом

[1] R. Ritschl. Z. Physik. *42*, 172, 1927.

[2] W. Jevons. Proc. Roy. Soc. *110*, 365, 1926.

у хлорного золота [1] удалось осуществить обнаружение изотопов хлора. Точно так же и у монохлорида иода. [2]

Таким образом из этих исследований мы видим, что изотопия была проверена спектроскопически по крайней мере на 15 элементах [3]. Из них 5 оказались простыми (H, He, F, Al, J), а остальные (C, N, O, B, Mg, Si, Cl, Br, K и Cu) оказались сложными. На ту существенную помощь, которую оказало спектроскопическое обнаружение изотопов при установлении половинных квантовых чисел колебания и при определении носителей полосатого спектра, я уже достаточно указывал. Что касается последнего пункта, то еще совсем недавно существовало сомнение по поводу правильного отождествления, — например относительно спектроскопической возможности существования двуатомных гидридных соединений металлов. Величина расщепления вследствие изотопии на ряде примеров (CuH, MgH, CdH, ZnH, HgH) окончательно устранила это сомнение. Хотя еще не осуществилась надежда пойти дальше в отыскании новых изотопов по сравнению с исследованиями при помощи массового спектрографа, [4] однако спектроскопический метод мог бы оказать последним в одном пункте весьма существенную поддержку. Речь идет о еще невыполненном определении пропорции, в которой смешаны изотопы некоторого элемента, путем измерения интенсивности. Спектроскопические измерения интенсивности сами по себе не слишком затруднительны, так что подобные измерения позволили бы ответить на вопрос — соответствует ли химически установленный атомный вес действительному процентному содержанию изотопа. Как известно, уже Астон установил, что целочисленность атомных весов выполняется не строго, но истинные атомные веса отличаются от целых чисел на незначительные величины, ко-

[1] W. Ferguson. Phys. Rev. *31*, 969, 1927.

[2] G. L. Gibson. Z. Physik. *50*, 692, 1928.

[3] В последнее время по спектру PbO установлены изотопы свинца 206 (урановый свинец) и 208 (ториевый свинец) (Гребе, Конен, Мекке).

[4] Обязательно сравнить с примечанием 2 на стр. 783! *Э. Ш.*

торые можно было истолковать энергетически, как дефекты массы. Упомянутое исследование эффекта изотопии с точки зрения интенсивности могло бы здесь открыть путь для дальнейшего исследования этого интересного открытия.

ТАБЛИЦА 16.

Спектроскопическое открытие изотопов.

Элементы	Атомн. массы	Открытие
H . . .	1	Гидриды
He . . .	4	He_2
B . . .	10, 11	BO: $\delta = 0{,}0593$
C . . .	12, 13	C_2, CN, CO, CH
N . . .	14, 15	CN, N_2, NO
O . . .	16, 17, 18	CO, O_2, NO и т. д.
F . . .	19	Cu F
Mg . . .	24, 25, 26	Mg H: $\delta = 0{,}0016$ и $0{,}0031$
Al . . .	27	AlO
Si . . .	28, 29, 30	SiN: $\delta = 0{,}0116$ и $0{,}0227$
Cl . . .	35, 37	HCl: $\delta = 0{,}0015$, $Cu^{63}Cl$: $\delta = 0{,}0360$, SnCl: $\delta = 0{,}0436$
K . . .	39, 41	K_2: $\delta = 0{,}025$ и $0{,}050$
Cu . . .	63, 65	Cu H: $\delta = 0{,}0005$ Cu-Hal. См. рис. 20
Br . . .	79, 81	$Cu^{63}Br$: $\delta = 0{,}0111$
J . . .	127	CuJ
Pb . . .	206, 208	PbO: $\delta = 0{,}00069$

VIII. Химическая постоянная.

Полосатые спектры многоатомных газов *дают возможность* проверить теорию этой особенно важной для термохимии константы. Как известно, из теплового закона Нернста — об исчезновении энтропии твердых и жидких тел в точке абсолютного нуля — следует, что эта постоянная i входит как член, не зависящий от температуры, в формулу давления паров:

$$R \ln p = -\frac{\lambda_0}{T} + \frac{F_g - F_k}{T} + i \qquad (42)$$

В этой формуле λ_0 обозначает теплоту парообразования при абсолютном нуле, а F_g и F_k — свободную энергию газа и конденсата (зависящую от температуры и отнесенную

к постоянному давлению). Ту и другую энергию можно, однако, вычислить с помощью двойной интеграции из формулы температурной зависимости удельных теплоемкостей

$$\frac{F}{T} = -R\ln\Sigma g e^{-\frac{E}{kT}} = -\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p dT. \qquad (43)$$

Таким образом, если удельные теплоты и давление паров промерены в возможно обширной области температур (причем обычно достаточно бывает измерения удельной теплоемкости конденсата; о вычислении удельной теплоемкости газов см. ниже), то определение химической постоянной не представляет дальше экспериментально никаких затруднений.

Возможно также определение константы из уравнений химических равновесий, если с помощью измерений определен температурный ход константы равновесия Kp в законе действия масс. Вполне аналогичная формула гласит в этом случае:

$$R\ln K_p = -\frac{Q_0}{T} - \frac{1}{T}\Sigma F + \Sigma i \qquad (44)$$

только на место теплоты парообразования здесь становится тепловой эффект Q_0 реакции при абсолютном нуле. Возможность определения химической постоянной из этой формулы представляет лишь то неудобство, что здесь при участии нескольких газообразных членов реакции, мы получаем алгебраическую сумму химических констант:[1] $i_R = \Sigma i$. Часто, однако, многие члены этой суммы бывают уже известны из других реакций, которые содержат лишь по одному газообразному компоненту, например i_{H_2O} можно найти из реакции $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$; или $CuSO_4 + H_2O = CuSO \cdot H_2O$, так что и тут вычисление не представляет никаких трудностей. Теория Нернста делает предпо-

[1] Например, при реакции образования воды $2H_2O + O_2 = 2H_2O + i_R$, $i_R = 2i_{H_2O} - 2i_{H_2} - i_{O_2}$, константы должны вводиться в формулу с соответствующим „весом“ и правильным знаком.

сылку, что химические постоянные i_D, определенные непосредственно по кривой давления паров, должны совпадать со значениями, полученными из уравнений газовых реакций, т. е. что вообще всегда имеет место соотношение:

$$i^R = \Sigma i_D \tag{45}$$

Насколько эта предпосылка оправдывается при данной простой постановке вопроса, мы сейчас разберем. Идя чисто термодинамическим путем, нельзя ничего сказать о величине постоянной i; но на основании кинетических соображений, используя теорию квантов для одноатомных газов, обладающих только поступательной энергией, различные исследователи могли определить i по известным величинам m (масса атома) h и k. Постоянная i определяется при этом, как

$$i_1 = \ln\left(\frac{\sqrt{2\pi mk}}{h}\right)^3 \cdot k. \tag{46}$$

Если i отнести к граммолекуле, давление измерять, как принято, в атмосферах и ввести бриггов логарифмы, то i_1 получится равным

$$i_1 = -1{,}587 + \tfrac{3}{2}\log M \tag{46a}$$

i_1 зависит, следовательно, — помимо универсальных постоянных — только от атомного веса газа M.

Опыты, в общем, хорошо подтвердили эти соображения, хотя нельзя умолчать, что в некоторых случаях (Cl, Br, J, Na, K) между наблюденными и вычисленными значениями получились расхождения, выходящие за пределы ошибок и не нашедшие до сих пор своего объяснения. Аналогичным путем можно вычислить химическую постоянную для двух- и многоатомных газов, для которых к энергии поступательного движения прибавляется еще энергия вращения. Получим следующие формулы:

$$\left.\begin{aligned} i_2 &= \ln\left(\frac{8\pi^2 J}{h^2}\right)k + \ln\frac{g}{s} \text{ (двухатомные газы)} \\ i_2 &= \ln\left(\frac{8\pi^2\sqrt[3]{J_1 \cdot J_2 \cdot J_3}}{h^2}\right)k + \frac{3}{2}\ln\frac{g}{s} \text{ (многоатомные газы)} \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

или, подставляя числовые данные:

$$i_2 = 38{,}40 + \log J + \log \frac{g}{s}$$

$$i_2 = 57{,}60 + \frac{3}{2}\log J + \frac{3}{2}\log \frac{g}{s};\ J = \sqrt{J_1 \cdot J_2 \cdot J_3} \qquad (47a)$$

Таким образом i равняется сумме $i_1 + i_2$, и в постоянную, на ряду с молекулярным весом M, входит здесь момент инерции молекулы, или, для многоатомных молекул, геометрическое среднее J из трех главных моментов инерции. Что касается добавочного члена $\log \frac{g}{s}$, который пишется, правда, не всеми авторами, но теоретически является вполне обоснованным, то в нем s представляет так называемое число симметрии молекулы. Если молекула состоит из разнородных атомов, s конечно равно 1; если же в молекулу, как в некоторых из нижеприведенных случаев, входит по два одинаковых атома, то $s = 2$. То же будет, например, и для трехатомных молекул (CO_2 и H_2O). Для молекулы метана CH_4, s получается даже равным 12. Что симметрия молекул играет некоторую роль в квантовой теории полосатых спектров, мы могли видеть уж при исследовании вопроса о последовательно меняющейся интенсивности линий, составляющих полосы, при чем появление линий переменной интенсивности могло даже служить критерием присутствия таких симметричных молекул. Поэтому вполне правдоподобно, что величина s также входит в состав константы Нернста. Табл. 16 подтвердит нам это. Величина g представляет собой „статистический вес низшего квантового состояния“ газа (или конденсата). Целесообразность и значение этого добавочного члена в уравнении (47), правда, еще не вполне выяснены. Введение его в нашу формулу обозначало бы, что в этом случае (и только в этом) для различных состояний системы энергия в точке абсолютного нуля и химические постоянные для всех состоянии будут одинаковыми, если статистический вес g для низшего квантового состояния для всех участников реакции будет один и тот же.

Подробнее об этом будет сказано ниже.

Приведенные выше формулы для двух- и многоатомных газов сохраняют свое значение лишь до тех пор, пока не возбуждены частоты колебаний ядра. Если же последние возбуждены — например для J_2 выше 100°, — то к частям, зависящим от поступательной энергии L_1, и от энергии вращения i_2, добавляется еще часть, выражающаяся так:

$$\left.\begin{aligned} i_3 &= \ln \frac{kg}{h\nu} = -0{,}155 - \log \nu - \log g \text{ (двухатомн. молек.)} \\ i_3 &= \ln \frac{k^f \cdot (g_1 \cdot g_2 \cdots g_f)}{h^f (\nu_1 \cdot \nu_2 \cdots \nu_f)} = -0{,}155 \cdot f - \Sigma \log \nu_f - \Sigma \log g_f \end{aligned}\right\} \quad (48)$$

(многоатомн. молек. с f степенями свободы колебаний)

$\nu_1, \nu_2 \cdots \nu_f$ обозначают выраженные в $см^{-1}$ частоты колебаний ядра молекулы, то есть опять величины, которые мы можем непосредственно получить с помощью полосатых спектров. Мы видим, таким образом, что для проверки приведенных выше формул необходимо знать моменты инерции и частоты колебаний, а определить их с требуемой точностью можно только оптическим путем. Подобные определения для интересующих нас молекул возможно было произвести лишь в последнее время. Рассмотрим поэтому имеющийся материал несколько подробней, с тем чтобы установить, насколько опыт в соединении с данными, полученными из молекулярной спектроскопии, подтверждает теорию. Я буду близко придерживаться критической сводки и новой обработки материала, которую произвели несколько лет назад Эйкен, Карват и Фрид.[1]

В табл. 16 сначала приведены значения i, вычисленные по формулам (46) и (47) (принимая во внимание число симметрии s, данное во втором столбце). При этом моменты инерции для HCl, HBr, NO, H_2O_2 и J_2 можно было брать прямо из анализа полос (см. табл.), при чем, само собой разумеется, брались моменты инерции при нормальном состоянии молекулы, так что константы получаются с точ-

[1] A. Eucken, E. Karwat, F. Fried. Z. Physik. *29*, 1, 1924; ср. также Geiger und Scheel. Handb. d. Phys. X, p. 387.

ностью никак не меньше 0,01. Моменты инерции HJ, Cl_2, Br_2 могут быть определены с большой точностью (см. стр. 661), тогда как моменты инерции CO и CO_2, для которых анализ полос нормального состояния еще не проведен, можно вычислить только косвенным путем, из расстояний между двойными полосами в инфракрасной части. Однако и в последнем случае точность едва ли опускается ниже 0,01.

ТАБЛИЦА 17.

Химическая постоянная.

№	Молекула	s	i вычисл.	i давление пара	i Константа равновесия	Δ
1	H_2O	2	−2,31	−1,94 ± 0,03	−1,99 ± 0,06	+0,33
2	CO_2	2	+0,66	+0,91 ± 0,06	+0,90 ± 0,15	+0,25
3	HCl	1	−0,45	−0,26 ± 0,04	−0,16 ± 0,03	
4	NBr	1	+0,18	+0,53 ± 0,07	+0,53 ± 0,1	+0,29
5	HJ	1	+0,57	+0,90 ± 0,15	+0,86 ± 0,2	
6	H_2	2	−3,36	−3,68 ± 0,03	−3,71 ± 0,05	−0,33
7	O_2	2	+0,05	+0,54 ± 0,05	−0,58 ± 0,1	+0,50
8	Cl_2	2	+1,31	+1,67 ± 0,16	+1,99 ± 0,2	+0,2
9	Br_2	2	+2,34	+2,55 ± 0,10	+2,97 ± 0,4	+0,61
10	J_2	2	+2,99	+3,12 ± 0,20	+3,59 ± 0,2	
11	NO	1	+0,25	+0,52 ± 0,06	+0,83 ± 0,1	+0,27
12	CO	1	+0,15	−0,05 ± 0,1	+0,29 / +0,03 ± 0,1	−0,2
13	N_2	2	−0,15	−0,11 ± 0,05	+0,21 ± 0,05	−0,04
14	CH_2	12	−2,65	−2,30 ± 0,08	−2,25 ± 0,3	+0,35

С несколько меньшей точностью можно оценить момент инерции N_2, так как спектр нормального состояния нельзя было проанализировать, ибо он лежит в крайней у.-ф. части.

Можно подсчитать и момент инерции метана следующим образом. Из анализа полосатого спектра мы знаем расстояние ядер в простой молекуле CH ($1{,}1 \cdot 10^{-8}$ *см*). Имеется ряд оснований (которые мы ближе здесь рассматривать не будем) считать, что и в присутствии четырех водородных

атомов это расстояние существенно не меняется. Приняв еще во внимание тетраэдральную форму молекулы метана, мы легко сможем вычислить средний момент инерции молекулы и получить $J_1 = J_2 = J_3 = 5{,}7 \cdot 10^{-40}$. Этот расчет имеет значение потому, что он полностью оправдывает введение в химическую постоянную числа симметрии s, которое в данном случае имеет очень большое значение, равное 12 ($^3/_2 \log 12 = 1{,}62$). Непринятие в расчет этого числа, даже и при столь грубой оценке момента инерции, дало бы для химической постоянной значение, ни в какой мере не совпадающее с результатами измерений.

В следующем столбце таблицы помещены значения, полученные непосредственно опытным путем из кривой давлений паров. Последний столбец содержит непосредственно константы реакций. Следует сказать несколько слов о том, как они были получены. Значение для CO_2 добыто из реакции с одним газовым компонентом: $CaO + CO_2 = CaCO_3$; реакция дает, следовательно, постоянную непосредственно и притом в хорошем согласии с величиной, полученной из кривой давления паров. Для H_2O можно воспользоваться двумя одногазовыми реакциями [$CaO + H_2O = CaIOH)_2$ и $CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O$], также реакцией, в которую входят три газа,—реакция образования водяного пара $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, которая вместе с $H_2 = -3{,}36$, пожалуй, еще более пригодна для определения O_2,— здесь же может быть использована как контрольная. Для HCl, так же как и для HBr и HJ, можно воспользоваться реакциями образования из элементов: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$. Так как в этих реакциях, в которых участвуют три газа, значения Cl_2 и I_2 могут быть определены также и независимо, а значение H_2 известно (см. стр. 661), то из этих реакций можно вычислить химическую постоянную. Вычисленные таким путем постоянные для HCl (и HJ) хорошо совпадают со значениями, полученными по кривым давления паров; такое же согласие можно поэтому предположить и для всех трех галоидо-водородов. Для HCl имеется еще контрольная реакция $4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O$, в которую не вполне достоверное значение постоянной для кислорода входит только в четвертой части

Это значение для кислорода, независимо от других газовых реакций, можно было определить из реакции диссоциации окиси ртути: Hg (пары) $+ O_2 = 2HgO$. Оно оказалось в хорошем согласии со значением, полученным из кривой давления паров. Для определения H_2 также имеется на выбор целый ряд реакций, притом реакций с одной газовой фазой $H_2 + HgO = Hg + H_2O$ (твердая) $2C_6H_4O_2$ (хинон) $+ H_2 = C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ (хингидрон) и $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ (хингидрон) $+ H_2 = 2C_6H_4(OH)_2$ (гидрохинон), которые все дают значения, совпадающие со значениями из кривой давления паров.

Эти первые шесть констант, полученных из реакций, в пределах ошибок, отлично выполняют требование о совпадении данных, вычисленных подобным путем и по кривым давления паров. Нельзя того же сказать о следующих. Так реакции галоидов (например, хлор при вычислении электродвижущей силы цепи с участием одного газового компонента: $2Ag + Cl_2 = 2AgCl$, $2Hg + Cl_2 = 2HgCl$, $Pb + Cl_2 = PbCl_2$, то же получается для J_2; для Br_2 применялась реакция № 4) дают значения, которые довольно согласно оказываются больше приблизительно на 0,43. Для N_2 в основу расчета положена реакция аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, при чем в виде исключения значение для NH_3 было взято из кривой давления паров, так как не имеется никакой реакции с одной газовой фазой. Здесь разница составляет $+ 0{,}32$. Также и для NO имеется лишь одна реакция, — реакция, в которую входят три газа $N_2 + O_2 = 2NO$, при чем значения для N_2 и O_2 определяются другим путем. Разница получается в 0,31. Для CO можно опять провести проверку по нескольким реакциям, которые не дают однако однородных результатов. Из реакций, в которые входят два газа $2CO = C + CO_2$, получается при значении постоянной для $CO_2 = + 0{,}91$, число, которое совпадает с константой, вычисленной по кривой давления паров $(+ 0{,}03 \pm 0{,}1)$; наоборот, обе реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ и $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (реакция образования водяного пара служит контрольной для четырех газов) — дают значения приблизительно на 0,30 больше $(+ 0{,}29 \pm 0{,}1)$. И для метана результаты получаются не вполне однознач-

ные. Непосредственное образование метана из углерода и водорода $C + 2H_2 = CH_4$ дает, правда, значение, хорошо совпадающее с полученным из давления паров; зато две другие реакции, в которых исходным продуктом являются окись углерода и углекислота $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ и $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ приводят, притом довольно близко совпадая между собою, к гораздо более низкому значению $i = -1{,}58$.

Просмотрев имеющийся числовой материал, мы не можем признать результаты особенно удовлетворительными. Правда, для ряда молекул получается требуемое согласие значений химической постоянной, полученных из кривых давлений пара и из химических реакций; зато для других молекул, и притом почти для половины, расхождения получаются гораздо больше пределов ошибок наблюдения, которые здесь наверное были взяты не слишком малыми. При этом бросается в глаза, что константы, полученные из реакций, каждый раз оказываются б о л ь ш е полученных из кривых давления паров, разница составляет примерно от $+0{,}3$ до 0,4; так что отсюда можно было бы сделать вывод о различии статистических весов (в круглых цифрах) от 2 до 3. Следует отметить, что теоретическое значение (за исключением, пожалуй, азота и CO) н и к о г д а не получается. Чаще всего экспериментальные значения получаются больше и опять-таки на такие доли, которые можно принять за log 2 и log 3. Исключение составляет только азот, который по давлению паров дает приблизительно правильное число, — по вычислению из химических реакций однако же неправильное; значения меньше вычисленных получаются по давлению паров для H_2 (0,32) и CO (0,2). В случае H_2 можно однако думать, что эта разница может быть отнесена на не совсем правильное вычисление теплоты вращения (см. § 8), потому что при очень низких температурах, где с этой теплотой не приходится считаться, получается теоретически правильное значение для одноатомного газа.

Могут ли эти не особенно удовлетворительные для теории расхождения быть отнесены целиком за счет статистических весов газов, которые в дальнейшем будут определены точнее; или, возможно, пределы ошибок были взяты

слишком низкие, и можно будет получить лучшее совпадение более правильным выравниванием результатов измерений, — покажет будущее. Для обеих возможностей оснований имеется достаточно. Знаем же мы, например, что при оптическом разложении галоидов (Cl_2, Br_2, J_2) сначала никогда не образуется двух нормальных атомов, а получается один атом нормальный ($^2P_2$ — терм) и один возбужденный (терм $^2P_1$, см. § 5). А это обозначает, что при оптическом равновесии распада $Cl_2 = Cl + Cl$, Cl и продукты его распада обладают различными статистическими весами по отношению к электронным термам. Нет поэтому ничего удивительного, что Воль,[1] пользуясь измерениями Боденштейна для одноатомных хлора, брома и иода и кладя в основу приведенные выше значения, получает для молекулы значения i, отличающиеся от теоретических приблизительно на $+0{,}62$ ($=\log 4$); тем более, что опыты приходится производить при сравнительно высоких температурах. Точно так же мы теперь уже знаем, что например в реакции $N_2 + O_2 = 2NO$ основное состояние NO наверное представлено термом ^2P_i; состояние O_2 ^3S — термом, а состояние N_2 ^1S — термом, т. е. здесь имеются налицо три различных электронных терма с совершенно различными статистическими весами. Позднейшие данные, которые будут получены при более точных и шире поставленных измерениях, покажут, можно ли будет действительно, как это сделано в следующем параграфе, отождествить статистические веса электронных термов с выше приведенными значениями g. Высказанные здесь соображения сильно говорят за это, но для окончательного решения, их все же еще недостаточно. К тому же, пока мы ровно еще ничего не знаем о статистических весах твердых и жидких тел. По поводу второй возможности, — улучшить константу с помощью более правильного выравнивания результатов измерений, — отсылаем читателя также к следующему параграфу. Если таким образом результат получился и не безусловно удовлетворительный, то все же исследование полосатых спектров по-

[1] K. Wohl. Z. Phys. Chem. *110*, 166, 1924.

могло решить ряд частных вопросов. Прежде всего мы видим, что химически родственные соединения (например, галоиды или галоидо-водороды) ведут себя всегда одинаково, т. е. дают всегда одинаковые расхождения между опытом и теорией и показывают этим, что отклонения действительно существуют и не могут быть отнесены за счет ошибок наблюдения. Затем можно считать, что правильность введения фактора симметрии s (особенно в случае CH_4, но также и для других молекул) вполне подтверждается, а различие статистических весов по меньшей мере становится весьма вероятным. В заключение отметим еще ту особенность, что для реакций, в которые входит водород, при расчете химической постоянной приходится брать для H_2 теоретическое значение (—3,36), чтобы получить приведенные в табл. 16 сравнимые между собой значения.

Именно это обстоятельство сильно говорит в пользу предположения, что слишком низкое значение постоянной (—3,7) объясняется не вполне правильным расчетом теплоты вращения, дающим неверное значение i. Теперь, когда теплота вращения теоретически разъяснена, это предположение легко было бы проверить.

IX. Полосатые спектры и удельная теплота.

Для вычисления химических постоянных необходимо было знать свободную энергию (при постоянном давлении). Поэтому для конденсата (также для твердых и жидких тел, участвующих в реакции при исследовании равновесных состояний) определяют сначала температурный ход удельной теплоты c_p, затем составляют экспоненциальную формулу, выражающую зависимость c_p от T, и из нее уже, при помощи легко производимой двойной интеграции, по формуле (43) определяют свободную энергию. Часто удается даже выразить удельную теплоту с помощью функции Дебая $D\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, в которую, как известно, входит только один параметр Θ, так называемая характеристическая температура, т. е. некоторая частота колебаний, выраженная в $см^{-1}$, умноженная на

Планковскую постоянную излучения $c_2 = \frac{hc}{k} = 1{,}43$ *см град.* В последнем случае, сначала при помощи измерений определяют эту характеристическую температуру, лучше всего по закону „T^3“ при низких температурах, $c_v = 464\left(\frac{T}{\Theta}\right)$; приближенно можно ее также вычислить из упругих, тепловых или оптических свойств тела — по остаточным лучам, а затем по таблицам [1] можно сейчас же отыскать свободную энергию, как функцию температуры, при чем, однако, следует принять во внимание, что Дебаевская функция относится к удельной теплоте при постоянном объеме, так что здесь приходится ввести еще маленькую поправку на c_p.

В случае газов целесообразнее исходить не из удельных теплот, а прямо из суммы

$$\Sigma\Sigma\Sigma g_e \cdot g_s \cdot g_r \cdot e^{-\frac{W_e + W_s + W_r}{kT}} = \Sigma g_e \cdot e^{-\frac{W_e}{kT}} \cdot \Sigma g_s e^{-\frac{W_s}{kT}} \cdot \Sigma g_r e^{-\frac{W_r}{kT}}, \tag{49}$$

при чем логарифм этого выражения, умноженный на R, по уравнению (43) [2] прямо равняется F/T (и здесь отнесенного к постоянному объему; но для газов пересчет на постоянное давление легко произвести, зная работу расширения). Преимущество этого способа вычисления свободной энергии заключается в том, что в настоящее время мы можем при помощи полосатых спектров с любой точностью определить как величину отдельных видов энергии W_e (электроны), W_s (колебания ядер) и W_r (вращение), так и их статистический вес g; энергию можно вычислить по сериальным формулам полос, а статистический вес по интенсивностям этих полос. Как раз установление статистических весов по интенсивности линий в полосах привело теперь к возможности при определении теплоты вращения водорода устранить давно отмеченное разногласие между опытными и теоретическими данными. Все прежние формулы для вы-

[1] См. Landolt-Börnstein. Ergänzungsband. S. 705, 1927.

[2] $E = W_e + W_s + W_r$

числения теплоты вращения не учитывали того обстоятельства, что в симметрично построенных молекулах четные квантовые состояния обладают другим статистическим весом, чем нечетные (в случае водорода соответственные веса относятся как 1:3). Только открытие переменной интенсивности линий в сериях одной полосы,[1] встречающейся, как было указано, лишь при симметрично построенных молекулах, восполнило это упущение и привело, как удалось показать Гунду[2] и Деннисону,[3] к правильной формуле и к точному согласованию теории с опытом.

Так же и другое предположение, которое при прежних теориях удельной теплоты высказывалось просто ad hoc, чтобы лучше согласовать результаты наблюдений с теорией, теперь вполне подтверждается при помощи спектроскопии полосатых спектров и новой квантовой теории. Дело идет о введении „половинных" квантовых чисел: мы должны ведь теперь, как неоднократно уже упоминалось, в формулах, выражающих энергию вращения и колебаний ядра Bm^2 и $an - bn^2$ — квантовые числа m^2 и n заменить через $m(m+1)$ и $n+\frac{1}{2}$. В применении, например, к осциллатору Планка уравнение (49) сейчас же приводит к величине энергии в точке абсолютного нуля равной $\frac{1}{2}h\nu$, как оно и требовалось уже по второй гипотезе Планка.

В газовых молекулах, при встречающихся на практике „средних" температурах, из трех составных частей энергии W_e, W_s и W_r — энергия вращения оказывается возбужденной полностью, — имеются налицо все степени свободы (кроме, разве, водорода), так что уже здесь мы получаем классическое значение $f/2R$ теории равномерного распределения; энергия возбуждена лишь отчасти, притом тем больше, чем меньше частоты колебаний, а энергия электронного движения еще совсем отсутствует. Поэтому в большинстве

[1] R. Mecke. Phys. ZS. *25*, 597, 1924; Z. Physik *31*, 709, 1925.

[2] F. Hund. Z. Physik. *42*, 93, 1927.

[3] D. M. Dennison. Proc. Roy. Soc. *115*, 483, 1927; ср. также H Beutler. Z. Physik. *50*, 581, 1928.

случаев в формулах, дающих сумму энергий, можно обойтись немногими членами и упростить вычисление. А так как, сверх того, первые две части энергии, как известно, достаточно близко выражаются формулами $Bm\,(m+1)$ и $an-bn^2$, то и здесь для каждой части энергии можно ввести „характеристическую“ температуру, — для вращения $\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Jk}$, а для колебаний ядер $\Theta_s = \frac{an-bn}{k}$. В табл. 17 еще раз дается сводка собранного под этим углом зрения по спектроскопическим данным материала. Само собой разумеется, дело идет только о нормальном состоянии молекул, так как тепловое возбуждение электронной энергии, как уже было упомянуто, в расчет не принимается. Поэтому были использованы только те значения, для которых были исследованы спектры поглощения. В четвертом столбце приводятся значения, которыми пользовались в свое время Эйкен, Карват и Фрис для вычисления i. В то время большую часть данных приходилось брать косвенным путем, так что в некоторых данных получались разногласия и приходилось еще проверять, в какой мере эти разногласия влияют на определение химической постоянной и не вызывают ли они необходимости производить все вычисления заново. В последнем столбце приведены теплоты парообразования в точке абсолютного нуля, вычисленные по формуле давления паров. Они приводятся здесь потому, что в аналогичных по химическому составу соединениях наблюдается некоторая связь между теплотами парообразования и частотой колебаний; при этом чем меньше энергия колебаний Θ_s, тем больше получается теплота парообразования.

Несколько слов еще о статистическом весе. Значения g для колебаний ядра по теории должны получаться всегда одинаковыми и притом равными 1. Затруднения должны поэтому представиться лишь тогда, когда будут иметься налицо колебания нескольких ядер, т. е. при многоатомных соединениях, для которых приходится оценивать относительную силу отдельных колебаний.

При этой оценке имеется в настоящее время еще известный произвол, потому что точных измерений интенсивно-

стей для соответственных спектров (дело идет исключительно об инфракрасных полосах поглощения) почти что нет. Обычно достаточно бывает ввести в расчет два наиболее интенсивных основных колебания, что позволяет обходиться формулой с двумя постоянными. Так, например, Эйкен и другие пользуются следующими формулами:

$$CO_2 \ldots\ldots F = 2F_1\left(\frac{960}{T}\right) + 2F_2\left(\frac{3400}{T}\right)$$

$$H_2O \ldots\ldots F = F_1\left(\frac{2300}{T}\right) + 2F_2\left(\frac{5800}{T}\right)$$

$$CH_4 \ldots\ldots F = 6F_1\left(\frac{2000}{T}\right) + 3F_2\left(\frac{4350}{T}\right)$$

$$NH_3 \ldots\ldots F = 3F_1\left(\frac{2900}{T}\right) + 3F_2\left(\frac{5000}{T}\right),$$

при чем допустимость такого упрощения следовало бы еще подтвердить более точными оптическими измерениями.

Для энергии вращения мы можем дать статистические веса с достаточной уверенностью. В числах получается некоторая разница в зависимости от того, какой электронный терм был положен в основу вычисления; в простейшем случае ^1S терма можно показать (это подтверждено и экспериментально), что статистические веса пропорциональны квантовым числам $(2m+1)$, т. е. относятся как $1:3:5\ldots$

Для более точных расчетов следовало бы поэтому установить, каким именно электронным термом надлежит пользоваться. Из таблицы 17 однако видно, что характеристические температуры очень низки, теплота вращения поэтому уже достигает классического значения $f\cdot\frac{R}{2}$, а поэтому специальные статистические вопросы не представляют здесь интереса, по крайней мере поскольку дело касается только хода удельной теплоты. Для вычисления химической постоянной необходимо, однако, знать, обладает ли молекула в конечном счете электронным импульсом или нет, — ибо только в последнем случае статистический вес низшего квантного состояния равняется 1; здесь мы подходим как раз к намеченному в предыдущем параграфе вопросу о влиянии электронной энергии на величину химической по-

стоянной. Так как эта третья по счету составная часть энергии нашего уравнения (43) оказывается невозбужденной, „сумма состояния“ сводится к первому члену. Это значит, что в выражении для свободной энергии остается в неизменном виде постоянный член $\log g$, который прибавляется к химической постоянной; член этот представляет собой как раз статистический вес нашего квантового состояния. Из сериальных законов линейных спектров мы знаем, что этот статистический вес электронного терма равняется $(2j + 1)$ полному импульсу терма (т. е. равняется числу возможных расположений j по отношению к некоторому определенному направлению см. стр 674). У одноатомных газов (для них основные термы установлены всего точнее) указанные прежде расхождения между опытом и теорией на самом деле исчезают, когда мы принимаем в расчет статистические веса соответственных термов. Хотя это собственно не относится к делу, мы приводим все-таки эти значения в таблице 18. В этой таблице помещены основные термы, их статистические веса, а также неисправленные, исправленные и опытным путем определенные химические постоянные. Все отклонения лежат в пределах ошибок наблюдения. Для двух и многоатомных молекул — как уже говорилось — согласие не всегда получается столь удовлетворительное. Про NO и O_2 мы знаем наверное, что основной терм обладает суммарным электронным импульсом j. Мы знаем также, что этим основным термом для NO является терм $^2P_1$, для кислорода терм ^3S, а для CO, H_2 и N_2 мы предполагаем, что это будет терм ^1S. С полученными по спектроскопическим данным статистическими весами исчезают расхождения между опытом и теорией и для этих газов, также и для водорода, так как — что было уже упомянуто на стр. 806 — отклонение в табл. 18 можно отнести на неправильный подсчет теплоты вращения. Поэтому здесь приводится значение постоянной при низких температурах, при которых теплота вращения „замерзает“. Затруднение еще представляет определение постоянной галоидов и галоидо-водородов, для которых в основу расчета тоже приходится принимать терм ^1S; а также пока еще очень малоизвестные многоатомные газы. Возможно, что для них

и статистические веса твердых составных частей окажутся отличными от единицы. Однако мы этот вопрос дальше разбирать не будем. Подводя итоги, мы можем сказать, что наше теперешнее более глубокое знакомство со строением полосатых спектров дало также возможность подтвердить и теорию химических постоянных и удельных теплот, до того почти не поддававшуюся проверке. Однако выяснение некоторых существенных вопросов еще ждет дальнейшего исследования.

ТАБЛИЦА 18.

Характеристические температуры

	Θ_r	Θ_s	Θ^1_s	Δ_0
H_2 . . .	84,7°	$5930° - 163\,(n + 1/2)$	5000°	0,184 *кг кал.*
N_2 . . .	2,56	$3330 - 21\,(n + 1/2)$	3800	1,650
O_2 . . .	2,06	$2220 - 16\,(n + 1/2)$	3300	2,177
Cl_2 . . .	0,37°	$781° - 3{,}7\,(n + 1/2)$	830°	7,220 *кг кал.*
Br_2 . . .	0,12	$464 - 1{,}7\,(n + 1/2)$	510	10,950
J_2 . . .	0,05	$304 - 0{,}8\,(n + 1/2)$	350	15,435
HF . . .	30,0°	5650°	—	—
HCl . .	15,0	$4130° - 76\,(n + 1/2)$	4150°	4,910 *кг кал.*
HBr . .	12,0	3660°	3700	5,640
HJ . . .	9,9	—	—	6,300
NO . . .	2,39°	$2680° - 21\,(n + 1/2)$	2720°	3,715 *кг кал.*
CO . . .	2,69	$3050 - 18\,(n + 1/2)$	3100	2,070
CO_2 . .	0,78	3340°	3400	6313
		960	960	
CH_4 . .	6,25	4350	4350	2,170
		1860	2000	
H_2O . .	—	5360	5800	11,325
		2540	2300	

ТАБЛИЦА 19.

Химические постоянные (корригированные).

Элемент	T	$g=2j+1$	$i_{theor.}$	$i_{korr.}$	$i_{exp.}$	Δ
A . . .	^1S	1	+0,81	+0,81	+0,79 ± 0,04	−0,02
Hg . . .	^1S	1	+1,87	+1,87	+1,95 ± 0,06	+0,08
Na . . .	^2S	2	+0,46	+0,76	+0,97 ± 0,23	+0,19
K . . .	^2S	2	+0,80	+1,10	+1,13 ± 0,32	+0,03
Cl . . .	$^2P_2$	4	+0,73	+1,33	+1,44 ± 0,24	+0,11
Br . . .	$^2P_2$	4	+1,25	+1,85	+1,89 ± 0,26	+0,10
T . .	$^2P_2$	4	+1,56	+2,16	+2,08 ± 0,23	−0,08
Pb . . .	$^3P_0$	1	+1,89	+1,89	+2,27 ± 0,36	+0,42
W . . .	^5D	9	+1,81	+2,76	+3,7 ± 0,3	+0,9
H_2 . . .	^1S	1	−1,13	−1,13	−1,11 ± 0,03	+0,02
O_2 . . .	^3S	3	+0,05	+0,53	+0,55 ± 0,06	+0,02
NO . . .	^2Pi	2 (4)	+0,25	+0,55 +0,85	+0,52 ± 0,06 +0,83 ± 0,1	−0,03 −0,02
CO . . .	^1S	1	+0,15	+0,15	+0,29 +0,03 } ± 0,1	± 0,14
N_2 . . .	^1S	1	−0,15	−0,15	−0,11 ± 0,01	+0,04