

АКТИВНЫЙ АЗОТ

Г. О. Кнезер, Марбург

I. Исторический обзор. II. Получение. III. Химические свойства. 1. Соединения. 2. Каталитические явления. 3. Образование поверхностных слоев. IV. Присутствие атомов и измерение концентрации. V. Несветящаяся модификация. VI. Влияние электрического поля, давления и температуры. VII. Объемная и поверхностная дезактивация. Влияние свойств стенок. VIII. Затухание послесвечения. 1. Функция затухания. 2. Измерение затухания. 3. Тройные соударения. IX. Спектр после свечения. X. Энергия активного азота. 1. Энергия образования. 2. Энергия дезактивации, измеряемая температурным эффектом. 3. По диссоциации. 4. По ионизации. 5. По возбуждению спектральных линий. 6. По возбуждению полосатых спектров. 7. Энергия несветящейся модификации. XI. Сводка экспериментальных результатов. XII. Гипотеза о природе активного азота. 1. Метастабильные молекулы. 2. Атомарный азот, тройное соударение. 3. Комбинированная гипотеза. 4. Указатель литературы.

I. Понятие об активном азоте.

Исторический обзор

Газообразный азот, подвергнутый действию электрического разряда, получает при некоторых обстоятельствах способность давать „послесвечение“ т. е. продолжает светиться после того, когда непосредственное действие разряда прекратилось. Это явление наблюдается или в токе газа, причем трубки, заполненные азотом, светятся часто на протяжении целого метра, или в спокойном газе, после того как выключен ток; в таких случаях это свечение наблюдается иногда в течение четверти часа. Мы называем состояние азота, в котором он, кроме всего прочего, обладает способностью давать послесвечение, — активным; заме-

тим тут же однако, что в некоторых случаях, о которых будет сказано позже, послесвечение считается недостаточным признаком наличия активной модификации азота. От послесвечения смеси азота и кислорода оно отличается характерным желтым цветом, спектральный состав которого точно изучен. В этом обзоре мы будем иметь дело только с явлениями, наблюдаемыми у азота. Впервые систематическое изучение их было предпринято в 1900 г. Э. Варбургом и П. Льюисом. Позднее (1911—1918) Р. Стретт (Лорд Рэлей) опубликовал целый ряд работ, в которых изложен важнейший материал для ознакомления со свойствами активного азота. В новую стадию вступило изучение активного азота с того времени, как идеи Франка о передаче энергии соударениями второго рода получили широкое применение. О самой природе активного азота мы не можем еще сказать последнего слова; поэтому вряд ли стоит уточнять определение активного состояния азота, данное выше. Обзорная статья по этому вопросу должна ограничиться критическим сопоставлением опытного материала и попыткой объединить его на основе одной общей гипотезы.

III. Получение активного азота

Активный азот получается при разряде в азоте *, в большинстве случаев при низких давлениях. Обычное расположение индуктора, лейденских банок и искрового промежутка изображено на рис. 1а. Для других целей, например для демонстраций, предпочитают пользоваться способом безэлектродного кольцевого разряда (рис. 1б). Как оказалось, удобнее всего пользоваться для этой цели трубками с 10—20-см диаметром.

При давлении в 2 мм ртутного столба обычно получается наибольшее количество активного азота, но оно сильно зависит от рода и интенсивности разряда. Соответственно

* Для получения чистого азота пользуются обычно либо способом Каутского и Тиле (Kautsky und Thiele, Z. anorg. Chem., 152, 342, 1925), либо способом Тиде (Tiede, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 49, 1724, 1916).

этому меняется спектр разряда, вызывающего послесвечение. Повидимому, только наличие второй и четвертой положительных групп полюсов молекулы азота⁶⁷ и отдельных красных и инфракрасных дуговых линий атома¹⁴ является необходимым условием для возникновения послесвечения. Разряд, при котором излучается только атомный спектр, по Фаулеру и Стретту, совершенно не дает послесвечения. Это, впрочем, может быть приписано влиянию каких-нибудь побочных эффектов³⁷.

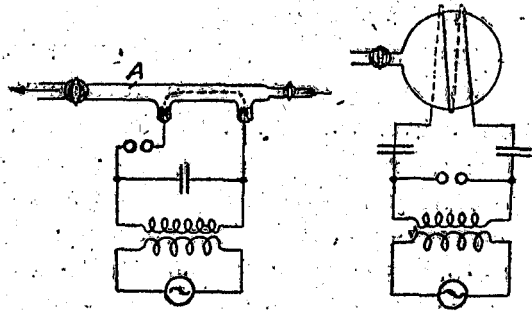


Рис. 1а. Обычные расположения для получения активного азота. Рис. 1б.

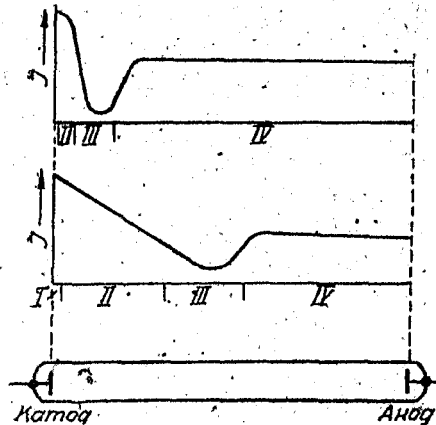


Рис. 2. Интенсивность послесвечения (J) в зависимости от места возникновения в разряде при 4,5 и 1,4 мм Hg по Стретту⁶⁶. I—кружково темное пространство; II—отрицательное свечение; III—фарлеево темное пространство; IV—положительная колонна.

Место возникновения послесвечения, по Стретту, следует искать вблизи катода. Стретт фотометрировал интенсивность J послесвечения в зависимости от места в трубке (разряд производился постоянным током), откуда газ был выкачан. Результаты представлены на рис. 2. Подобным же образом он нашел, что J мало зависит от силы электрического поля, но с увеличением плотности тока возрастает. Опыты Стретта не вполне однозначны, так как в положительном свечении происходит не

только активация, но и дезактивация. Он это показал, заставляя светящийся послесвечением газ проходить через второй, значительно более слабый разряд, причем после-

свечение прекращалось. Вреде ⁸⁵, накладывая слабый разряд на уже имевшийся, мог показать, что концентрация атомов очень заметно уменьшается (ср. раздел IV).

Для изучения свойств активного газа он должен быть удален из области непосредственного действия разряда. Это достигается либо тем, что азот заставляют течь непрерывно через разрядную трубку (как в А на рис. 1а), откуда он выходит уже активированным, либо тем, что газ исследуют в спокойном состоянии только тогда, когда ток выключен. Для оптических исследований в этом случае удобно пользоваться вращающимся сектором, который пропускает свет, когда цепь тока разомкнута.

III. Химические свойства

1. Реакции соединения. Активный азот в противоположность обычному обладает в высокой степени способностью вступать в соединения, чем и вызвано такое название его. Продукты реакций изучены мало, как и в случае активного водорода.

С металлами Na, K, Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Al, Tl, Sn, Pb, Fe активный азот образует нитриды, которые обнаружены частью химически, частью спектроскопически ^{64, 17, 18, 72, 78}. Реакции возможны только с парами металлов за исключением Ca и Hg, которые образуют азотистые соединения в твердом и жидком состоянии.

Образование нитридов происходит также и с В, As и S ⁶⁴ (в последнем случае получается S_1N_4), в то время как фосфор только переходит из белой модификации в красную ⁶⁰. С галоидами ⁸¹ также не получено никаких продуктов реакций.

Образование окислов в присутствии кислорода или озона доказано только спектроскопически по появлению так называемых β - и γ -полос, принадлежащих NO *. Аммиак

* Об образовании окислов азота при активировании кислорода см. А. Кёниг ²⁸; в дуге — см. F. Fischer und E. Hene, Chem. Ber. **46**, 603, 1913.

не образуется ^{61, 69, 80} *. H₂O, CO₂ и CO не изменяются, NH₃ быстро распадается ^{60, 80}, HJ и HBr тоже распадаются, но HCl не распадается ^{61, 80}; наоборот, в смеси галогидов с водородом под действием активного азота образуется HCl, а HJ и HBr не получаются ^{61, 80}. Окислы азота дают в присутствии активного азота характерную зеленую люминесценцию с непрерывным спектром; в случае NO продуктом реакции является N₂O₃ ^{87, 61}. Реакция с CS₂ дает синий сульфид NS и CS. С S₂Cl₂ и H₂S так же, как с S, получается N₄S₄ ^{60, 64}. SnCl₂ и TiCl₄ дают твердые металлические нитриды, почти не изученные ⁶⁴. Целый ряд органических веществ дает с активным азотом цианистый водород; к ним принадлежат ацетилен, бензол, пентан, гептан, метилбромид, этилхлорид и иодид, хлороформ, бромформ, этилен и этилиден дихлорид и этиловый эфир ^{64, 65}. С метаном, напротив, HCN не образуется ⁸⁰ **. Для ацетилена Стретт ⁶⁵ принимает следующую реакцию: C₂H₂ + 2N = 2HCN и аналогичную для бензола, хотя имеются указания на образование цианбензола (C₂H₅ — CN).

Глицерин не реагирует с активным азотом; индиго, растворенное в крепкой серной кислоте, обесцвечивается ⁶⁵. Свечение, которым сопровождается большинство известных нам реакций, было отдельно и подробно изучено и описано ^{17, 18, 60, 61}. Поскольку при этом излучаются спектры, структура которых известна, то мы рассмотрим этот вопрос в отделе X, § 5 и 6.

Очень большое число твердых тел, более сложного химического строения, возбуждаются активным азотом и дают люминесценцию, не реагируя с ним заметно ^{***}. Так как эти

* Образование NH₃ происходит, повидимому, в присутствии свободных атомов. Caress and Rideal, Proc. Roy. Soc., London, A, 115, 684, 1927.

** Ср. также A. König u. E. Elöd, Chem. Ber. 14, 165, 1914 г. Точно так же ведет себя ряд углеводородов по отношению к активному водороду. Метан так же индифферентен. См. K. Vonhoeffler und P. Harteck, Z. physikal. Ch. A, Haber-Band, S. 64, 1928.

*** Очень обстоятельный материал по этому вопросу собран в диссертации Танненбергера ⁷⁴, стр. 46 и след.; ср. далее Lewis ⁴⁹.

явления представляют гораздо больший интерес в смысле изучения свойств возбуждаемых веществ, а не активного азота, то мы здесь приведем только два следующие замечания из резюме Тиде и Шледе ⁷⁸:

1) Почти все сильно люминесцирующие вещества содержат связанными в их решетке кислород или вообще элементы с малым порядковым числом.

2) Вещества, известные как обладающие способностью сильно люминесцировать, например сульфиды и окислы второй группы периодической системы, возбуждаются сравнительно мало или совсем не возбуждаются.

2. Каталитические явления. Некоторые вещества погашают послесвечение, причем не замечалось никаких признаков какой бы то ни было химической реакции между ними и активным азотом; их действие можно поэтому называть каталитическим. В этом отношении типичны окислы металлов, в особенности CuO , в присутствии которой послесвечение внезапно гаснет, хотя при этом не обнаружено ни люминесценции, ни изменения веса ⁶⁰. Так же действуют (расположенные по убывающему каталитическому эффекту) Cu , Fe , Zn , Ag , Pt , W и Mo ^{36, 81}, часть их только в определенном температурном интервале. Вилей ⁸¹ объясняет это так, что собственно катализаторами в этих случаях являются образующиеся на поверхности металла нитриды, устойчивые только при этой температуре. Спорный, долго обсуждавшийся вопрос, имеют ли тушащее действие пары Hg , решен Тиде и Танненбергером в отрицательном смысле ⁶⁴.

Если все известные катализаторы гасят послесвечение, то, с другой стороны, твердо установлено, что совершенно чистый азот, вообще говоря, не дает послесвечений * и становится способным давать его только после примеси малых количеств каталитически действующих газов. Такими газами являются следующие (расположенные по убывающему

* Этот факт был установлен Варбургом-Льюисом и особенно подчеркнут Тиде и Дамке ⁷²; сначала он оспаривался Стреттом и дал повод сомневаться, действительно ли послесвечение должно быть приписано азоту, что было доказано потом изучением спектра.

эффекту): H_2S , H_2O , CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , O_2 , Cl_2 и H_2 ^{15, 25 *}.

Совершенно различное химическое строение веществ, действующих одинаковым образом, делает весьма вероятным предположение, что здесь имеются каталитические процессы; в отдельных случаях кроме того, повидимому, происходит и химическая реакция. Мы ограничимся здесь чисто описательной стороной изучения этих явлений; в отделе об уничтожающем активацию действии стенок сосудов мы подробнее рассмотрим действие катализаторов.

3. Образование поверхностных слоев. В отдельных случаях обнаружено изменение поверхности тел, подвергающихся действию активного азота: платина покрывается чернью, полированные поверхности меди и цинка становятся матовыми ^{69, 81}, вероятно, вследствие образования нитридов. Не прямо — по изменению действия на послесвечение — можно заключить об образовании на поверхности ртуты поверхностного слоя. Спокойная ртутная поверхность не вредит свечению, приведенная в движение встряхиванием мгновенно его тушит; если покрыть ее серной кислотой, то эффект остается тот же ⁶². При помощи образования теплопроводящего слоя Кенти и Тернер ²⁸ объясняли понижение температуры, которые испытывает накаленная вольфрамовая проволока в потоке активного азота. Толщина слоя оценена в 1 атомный диаметр ^{**}.

IV. Обнаруживание атомов азота и измерение их концентрации

Только в последнее время удалось доказать присутствие атомного азота в активном газе, и притом двумя разными способами: 1) Бай и Штейнер ² получили при помощи

* Данные Пирани и Лакс ⁵³ здесь нельзя приводить, так как они относятся к голубому послесвечению. По опытам Герцберга ¹⁴ и Дьюйса ⁴⁰ оказывается сомнительным, может ли один кислород заставить азот давать послесвечение.

** Na, K, Ca, Ba и Mg обнаруживают поверхностную люминесценцию; Mg всегда только на поверхности, которая долго подвергалась действию активного азота ⁵².

слабого безэлектродного разряда в активном азоте дуговые и искровые линии атома азота; в неактивном азоте они или вовсе отсутствуют, или очень слабо выражены. 2) Вреде⁸⁶ констатировал разницу в давлении перед и позади стенки сосуда с очень узкой диффузионной щелью (*Sp*, рис. 3), с одной стороны которой (*E*) находится активный азот. Эта разница давлений обуславливается при стационарном состоянии только диффузией отчасти диссоциированного газа (из *E*), в то время как обратно диффундирует только недис-

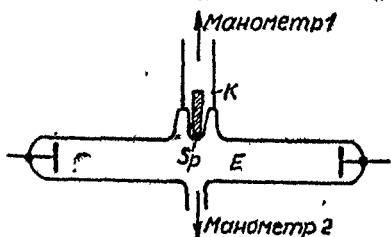


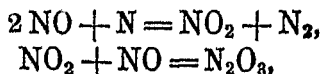
Рис. 3. Аппарат для определения атомной концентрации, по Вреде⁸⁶. Контрольные приспособления опущены.

социированный газ, что обеспечивается соответствующими катализаторами (*K*).

Метод Вреде применим непосредственно к изучению атомной концентрации. Она получается при обычных условиях около 2% (по объему), при частых, перемежающихся разрядах 30—40%. Опыты, при которых диссоциация в

электрическом разряде определялась по непосредственному измерению давления*, не удавались, вероятно, потому, что степень диссоциации слишком мала, чтобы можно было применять этот не слишком точный метод.

Химический метод определения концентрации дал Стретт⁸¹; он смешивал известное количество активированного азота с NO и определял по удалении излишней NO вес полученного количества N₂O₃. В предположении, что реакция идет между атомами N и распадается на два процесса, именно:



атомная концентрация получается равной 2,5% по весу. Так как однако нельзя доказать, что всякий другой процесс невозможен, и так как всегда часть активного азота

*. W. H. Grew und Hulbert¹⁰; критику их метода см. у Wrede⁸⁶.

каталитически, т. е. без образования продуктов реакции, переходит в неактивное состояние, то этот метод не лишен ошибок. Виллей для измерения концентрации атомов пользовался выделением тепла при дезактивации, причём один термометр T_1 (рис. 4) окружался сеткой из оксидированной медной проволоки, другой — T_2 помещался в азот, активировавшийся в А. Первый показывал более высокую температуру, чем второй, благодаря каталитической дезактивации. Разница температур измеряет степень активации, но так как нельзя считать, что теплота развивается только

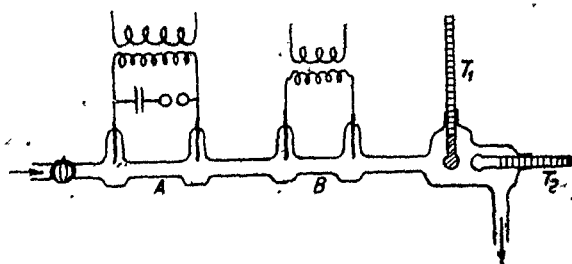


Рис. 4. Измерение концентрации, и обнаружение несветящейся модификации по Виллей.

при рекомбинации атомов, то эти исследования, особенно по сравнению с первым указанным методом, позволяют сделать только относительные заключения об атомной концентрации.

V. НЕСВЕТАЩАЯСЯ МОДИФИКАЦИЯ

Если желтое послесвечение является видимым признаком существования аномальной формы азота, то это еще не доказывает необходимости того, чтобы всякая химически активная модификация проявляла себя способностью давать послесвечение. В самом деле, можно наблюдать целый ряд явлений, характерных для активного азота, но при этом он или как будто потерял свою способность светиться, или искусственно лишен ее. Например, если трубку, по которой течет светящийся азот, сильно нагреть в одном месте, то в этом месте исчезает послесвечение, но оно опять появляется в ненагретых частях трубки (Стретт⁶⁰). Каррио и Кап-

ла и^{7, 26} показали, что при достаточно сильном нагревании в этом месте появляется D-линия Na; следовательно пары натрия, выделяемые стеклом, возбуждаются несветящимся газом. Ослабляя активизирующий разряд (уменьшением емкости), можно уничтожить послесвечение, но совершенно слабый вспомогательный разряд в получающемся таким образом азоте дает другой спектр (4-я положительная группа полос), чем азот в нормальном состоянии³. Пары фосфора этим активным, но несветящимся азотом возбуждаются и дают люминесценцию³⁴. Далее, в вышней степени замечательный опыт описан Стреттом³¹. В широкую трубку (рис. 5) через B входит светящийся, через C — неактивный, смешанный с парами фосфора азот. В D эта смесь разрежается. Люминесценция паров фосфора наблюдается не около отверстия C, но прежде всего в E, где послесвечение азота уже совершенно затухает*.

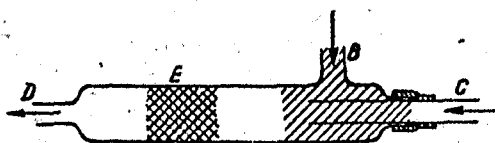


Рис. 5. Обнаружение несветящейся модификации, по Стретту.

Попытку систематического исследования в этом направлении сделал Виллер³². Активированный (в A, рис. 4) газ он заставлял течь по трубке; в B происходил слабый электрический разряд, который уничтожал свечение, затем он измерял атомную концентрацию. Оказалась, что она в широких пределах не зависит от интенсивности послесвечения**.

Единственный очевидный результат всех этих экспериментов заключается в том, что активный азот, теряя спо-

* Стретт кроме того наблюдал следующее явление: если вдвинуть C по направлению оси трубы, то светящееся облачко паров фосфора остается на месте, пока отверстие трубки не дойдет до него; если C вдвигается еще дальше, то оно перемещается вместе с ним, причем яркость свечения убывает. Такое же явление наблюдали Köpfig и Шлёгль³³.

** В известном смысле этому противоречит упомянутый результат Вреде, который в таких же условиях наблюдал уменьшение атомной концентрации.

способность светиться, не теряет вместе с тем способности вызывать люминесценцию и обнаруживать химические и тепловые действия. Бай и Штейнер³ предполагают, что активный азот в этой несветящейся модификации состоит главным образом из молекул, обладающих высокими энергетическими уровнями.

В последующем мы все время будем отмечать то, что относится к светящейся и несветящейся модификации, особенно в случаях, когда выводы делаются из свойств светящегося азота.

VI: Влияние электрического поля, давления и температуры

При пропускании активного азота между электродами, между которыми возбуждено электрическое поле (до 3000 В/см), не было обнаружено ни тушения послесвечения, ни отклонения светящегося газа, ни вообще какого бы то ни было изменения^{61, 62}. Сила тока между электродами пропорциональна поверхности электродов; этот ток мог бы быть только фототоком. Таким образом ионы в активном азоте в обеих модификациях не содержатся^{29, 9}. Никакого влияния магнитного поля тоже не найдено²⁸.

Влияние на послесвечение изменения давления может быть исследовано только в спокойном газе и вдали от разрядной трубки, так как иначе условия разряда и состав активного газа не остаются постоянными. Стретт⁶² пользовался схематически изображенной на рис. 6 установкой. Активированный в *A* безэлектродным разрядом азот диффундировал быстро в *B* и мог быть заперт там с помощью трубки, наполненной ртутью, покрытой слоем серной кислоты. Сжатый таким образом в *B*, он светился ярче и быстрее гас; пока еще оставались следы свечения, дальнейшее сжатие усиливало его. Если же, опускаемая *C*, мы доведем газ до первоначального давления, то

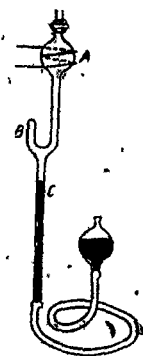


Рис. 6.
Зависимость послесвечения от давления.

свечение в *B* оказывается гораздо слабее, чем в *A*, где никакого заметного изменения давления при этом не происходило. Так как скорость гашения зависит от давления, то дезактивация, очевидно, не есть мономолекулярный процесс (ср. отдел VIII, 2).

Спонтанное уменьшение давления во время процесса затухания наблюдается Вреде ⁸⁶ и объяснено им как следствие рекомбинации атомов. Однако при стационарном состоянии, т. е. при длительном образовании и уничтожении активного азота в замкнутом пространстве, не удалось обнаружить какого бы то ни было изменения давления, даже при температуре жидкого воздуха, откуда можно заключить, что активный азот не содержит никакой составной части, сжимающейся при этой температуре.

Если часть сосуда, в котором наблюдается послесвечение, сильно охладить, то на границе наиболее холодных частей газ светится ярче; в обе стороны от них свечение тухнет почти сразу. Это может быть объяснено как следствие увеличения плотности происходящего в охлажденных частях и вызывающего большую яркость и более быстрое угасание послесвечения (см. выше). Если теперь весь сосуд погрузить в жидкий воздух, то после того как выключен ток, появляется послесвечение гораздо более яркое, чем при комнатной температуре, но очень резко и сразу, как молния, потухающее. Это явление нельзя объяснить по предыдущему, так как никакого изменения плотности не происходит. Точно так же остается необъясненным наблюдение, что при 100°С послесвечение, хотя и более слабой интенсивности, тоже гаснет быстрее, чем при комнатной температуре, так что следовательно в этом случае общая излученная энергия значительно меньше ⁸².

VII. ОБЪЕМНАЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ; ВЛИЯНИЕ СТЕНОК СОСУДОВ

Зависимость послесвечения от температуры становится более или менее понятной, если вместе со Стреттом ⁸² мы предположим, что существует два дезактивирующих про-

цесса — предположение вполне оправдавшееся: 1) дезактивация в заполненном газом объеме, сопровождающаяся послесвечением и ускоряющаяся при повышении давления и понижении температуры, 2) несветящаяся дезактивация на стенках сосудов, которая в высокой степени зависит от свойств стенок и с увеличением температуры возрастает. При высоких температурах преобладает несветящаяся дезактивация стенок, при низких — светящаяся объемная*. То, что светящаяся дезактивация происходит главным образом внутри сосуда, можно доказать фотометрированием послесвечения при разных толщинах слоя или же при удалении активного азота от окошка для наблюдений потоком неактивного азота. Результаты обоих опытов³¹ говорят в пользу гипотезы Стретта**. Как непосредственное прямое доказательство дезактивирующего действия стенок приведем опыт Герцберга¹⁴. Он работал с кварцевым сосудом и безэлектродной установкой. С помощью основательного прогревания и выкачивания газа он совершенно гасил послесвечение; если теперь впускать следы H_2 , то свечение опять появляется с неослабленной яркостью и остается при многократных повторных откачках и наполнениях чистым азотом; только новое нагревание могло его снова уничтожить***. Очень чистая обезгаженная поверхность кварца благоприятствует следовательно, в противоположность содержащей газ, процессу поверхностной дезактивации, так что в самый короткий промежуток времени все количество активированного газа возвращается в нормальное состояние, и объемная дезактивация, а следовательно свечение, не наблюдается. Какие собственно факторы помогают дезактивирующему

* Его температурный коэффициент следовательно отрицателен, в противоположность всем химическим процессам. Карно и Каплан⁷ принимают, что все это вызывается загрязнением, которые при низких температурах конденсируются на стенках и усиливают дезактивацию стенок. Большая начальная интенсивность этим, конечно, не объясняется.

** Из измерения проводимости Каррер и Фазель²⁷ пытались сделать выводы относительно объемной поверхности дезактивации.

*** Аналогичные наблюдения описаны Кенигом и Клинкаманом³³, Стреттом³⁵, Вонгефером и Каминским⁵.

действию стенок и как при прочих равных условиях их действие зависит от температуры — уменьшается ли оно с понижением температуры и повышается с ее увеличением, как это было предположено для объяснения температурного хода послесвечения, — при современном положении вопроса мы сказать не можем.

В силу этих обстоятельств и принимая во внимание независимость спектра свечения от вызывающих его примесей ⁵, мы можем свести действие катализаторов (ср. III, 2) к повышению или понижению поверхностной дезактивации. Без сомнения, именно в этом направлении действуют малейшие примеси, вызывающие послесвечение чистого азота. Они изменяют свойства стенок таким образом, что их способность дезактивировать газ уменьшается. Определенное количество добавленного газа должно сделать возможным возникновение свечения; следовательно способность к послесвечению зависит от парциального давления добавленного газа. Другими словами, максимальная допустимая добавка в процентах должна быть при малых давлениях больше, чем при больших. На самом деле это подтверждается для примеров кислорода в ряде различных наблюдений ^{74, 5, 14}. При 4 мм Hg наиболее благоприятное парциальное давление кислорода должно быть равно 0,1 мм Hg ⁵; при очень низких давлениях оно достаточно для того, чтобы в воздухе вызвать желтое послесвечение ^{18, 47, 14, 40, 22}. То, что большее количество постороннего газа уничтожает послесвечение, объясняется другими, вероятно, химическими взаимодействиями ^{60, 61, 65, 36, 5, 80}.

VIII. ЗАТУХАНИЕ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ

1. Функция затухания. Предположим, что процесс дезактивации, сопровождающийся послесвечением, происходит между активными частицами и нормальными молекулами азота и что в каждом элементарном процессе участвуют α активных частиц и β молекул. Число первых в единице объема (n) мало по сравнению с числом молекул (N). Количество элементарных процессов за элемент времени dt

пропорционально $n^\alpha N^\beta dt$ и в то же время пропорционально уменьшению числа активных частиц, значит:

$$-dn = An^\alpha N^\beta dt;$$

откуда

$$n = (\alpha - 1) (AN^\beta t + C)^{\frac{1}{1-\alpha}}.$$

Далее допустим, что каждый акт излучения связан с процессом дезактивации и, наоборот. Тогда интенсивность послесвечения должна также быть пропорциональной убыванию числа активных частиц со временем:

$$J = -\frac{dn}{dt} \cdot B = ABn^\alpha N^\beta.$$

Исключая n , получим:

$$J = ABN^\beta \left[(\alpha - 1) (AN^\beta t + C) \right]^{\frac{\alpha}{1-\alpha}},$$

где C — постоянная интегриации, определяющаяся по начальным условиям.

Отсюда получаем:

$$\text{для } \alpha=1: J = ABN^\beta e^{-AN^\beta t - C}; \lg J \cong t;$$

$$\text{для } \alpha=2: J = ABN^\beta (AN^\beta t + C)^{-2}; \frac{1}{\sqrt{J}} \cong t;$$

$$\text{для } \alpha=3: J = \frac{1}{\sqrt{8}} ABN^\beta (AN^\beta t + C)^{-3/2}; \frac{1}{J^{2/3}} \cong t.$$

В действительности же сделанные выше предположения, как следует из раздела VII, почти никогда не осуществляются: как только имеется налицо дезактивация на стенках, не может быть взаимно однозначного соответствия между излучением и элементарным процессом дезактивации, а следовательно затухание послесвечения нельзя рассчитывать

по вышеприведенным формулам*. Однако если окажется, что $\lg J$ или $\frac{1}{\sqrt{J}}$ пропорционально времени, то можно считать доказанным, что дезактивацией стенок можно пренебречь и положить α равным единице, двум и т. д.

2. Измерение затухания. Функция затухания измерялась много раз: в покоящемся газе — Ангерером¹ с помощью фотоэлектрической самопишущей установки, Руди⁵⁵ и Кнезер³³ — субъективным фотометрированием при повторных возбуждениях, Кениг и Клинкаман³⁸, также Виллей⁷⁵, фотометрировали (первые фотографически, разлагая в спектр, второй — колориметрически) интенсивность вдоль трубки, по которой тек светящийся газ, причем затухание во времени получалось из вычисления скорости течения.

Из всех этих опытов (за одним только исключением)** оказалось, что при некоторых условиях, благоприятствующих послесвечению, выражение $\frac{1}{\sqrt{J}}$ зависит линейно от времени (с малыми отклонениями), т. е., что $\alpha = 2$ (см. кривую *a* на рис. 7). Напротив, для слабого короткого послесвечения и, значит, для значительной дезактивации стенками $\frac{1}{\sqrt{J}}$ непропорциональна t (кривая *b*)*** в согласии с выше развитыми предположениями.

Бонгефер и Каминский⁵ сравнивали интенсивность послесвечения в различных местах трубок, проходимых газом, в зависимости от концентрации, которая могла

* Обратный случай излучения без дезактивации не может быть рассматриваем из-за энергетических соображений.

** Кениг и Клинкаман, помещая трубку с текущим светящимся газом на место щели в спектрографе, измеряли почернение от различных получавшихся таким образом спектральных линий и нашли линейное спадающее $\log S$. Однако авторы не думают, что в этом следует видеть противоречие всем вышеупомянутым измерениям.

*** Масштаб абсцисс на рис. 7b по сравнению с 7a увеличен в 10 раз. Были также наблюдены случаи, когда кривая затухания имела точку поворота; и ее можно объяснить изменчивостью свойств стенок.

быть уменьшена во втором месте наблюдения с помощью введения неактивного газа между 1 и 2 местами наблюдений. Во всей трубке давление, а следовательно N , оставалось постоянным, но зато в каждом месте наблюдения n (число активных частиц на единицу объема) менялось обратно пропорционально скорости течения, т. е. проходящему в секунду через поперечное сечение трубки количеству

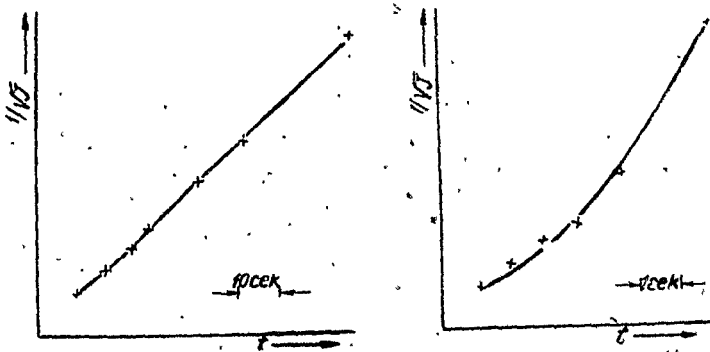


Рис. 7. Кривая затухания при 0,1-мм давлении при наличии дезактивации на стенках и в отсутствии ее, по Кнезеру.

газа, которое в первом сечении было S_1 , во втором $(S_2 + S_1)$. Отсюда, если через K_1 и K_2 обозначить постоянные факторы, имеем:

$$n_1 = \frac{K_1}{S_1}; \quad n_2 = \frac{K_2}{S_1 + S_2}.$$

Величина

$$\frac{K_2 n_1}{K_1 n_2} = \frac{S_1 + S_2}{S_1}$$

может быть получена из измерений S_1 и S_2 . С помощью уравнения (2) получаем:

$$\frac{J_1}{J_2} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^\alpha.$$

Результаты измерений (рис. 8) показывают, что $\frac{J_1}{J_2}$ линейно зависит от $\left(\frac{h_1}{h_2}\right)^\alpha$. Это опять-таки означает, что $\alpha=2$.

Из всего вышесказанного мы заключаем, что в элементарном процессе излучения и дезактивации принимают участие всегда две активные частицы. По наклону M пря-

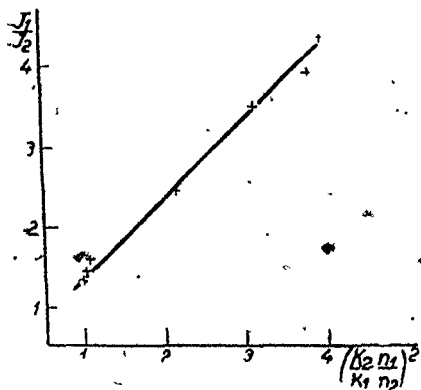


Рис. 8 Измерение интенсивности послесвечений в зависимости от концентрации, по Вонгеферу и Каминскому⁵.

мых, представляющих $\frac{1}{\sqrt{J}}$, в функции времени t для различных N , т. е. различных давлений, β определяется с помощью уравнения (4):

$$M = \frac{d}{dt} \cdot \frac{1}{\sqrt{J}} = \sqrt{\frac{A}{B}} \cdot N^{\frac{\beta}{2}}$$

Кнезер находит, что в области от 0,05 до 0,8 мм Hg

угол наклона приблизительно пропорционален корню квадратному из давления, т. е.

$$M = \text{const} \cdot N^{\frac{1}{2}}, \quad \beta = 1.$$

Такой же результат получил Виллей при больших давлениях, когда уменьшается дезактивация стенок.

3. Тройное соударение. Результаты предыдущих глав вряд ли позволяют сомневаться в том, что в каждом элементарном акте излучения послесвечения участвуют две активные частицы и (вероятно) одна нейтральная молекула. Поэтому его можно назвать тройным соударением.

Такое представление подтверждается следующим опытом. Так как вероятность тройного соударения пропорциональна числу нейтральных молекул N_2 , то интенсивность послесвечения должна возрасти с добавлением неактивного газа даже и тогда, когда принято во внимание возрастание затухания с увеличением давления вследствие ударов вто-

рого рода ⁵. Приведенные на рис. 9а кривые затухания* обнаруживают этот эффект**, который получается в результате впуска нейтрального газа в сосуд, заполненный светящимся газом ³³. Этот эффект не может быть вызван местным накоплением активных частиц вследствие резкого изменения давления, так как из опытных данных следует, что уже через 1/2 сек. наступает полное перемешивание.⁴

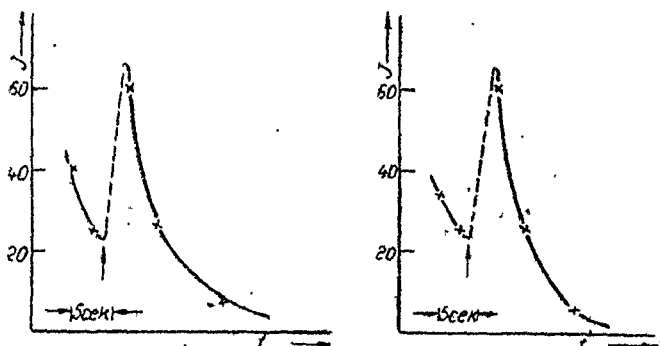


Рис. 9. Опыт с тройным ударом; увеличение яркости послесвечения путем примешивания инертного газа (давление первоначально $\frac{1}{20}$, в конце $\frac{1}{2}$ мм Hg);
I—в произвольных единицах (по Кнезеру ³³).

Эти наблюдения и измерения затухания доказывают экспериментально существование тройного соударения. Добавление аргона (рис. 9b) вызывает увеличение яркости почти в той же степени; очевидно, в этом случае вместо молекулы азота атом аргона берет на себя роль третьего партнера в сложном соударении. Непонятным остается то обстоятельство, что в смеси азота с благородными газами угол наклона *M*, который является функцией только *N*, т. е.

* Любезно сообщенные автору до напечатания.

** По Бонгеферу и Каминскому, в этих опытах не наблюдается никакого увеличения яркости послесвечения. Они намеренно добавляли инертный газ чрезвычайно медленно, вследствие чего, возможно, усиление послесвечения в очень короткий промежуток времени после введения неактивного газа компенсировалось уменьшением интенсивности вследствие повышения давления.

число находящихся в единице объема неактивных частиц, гораздо сильнее зависит от общего давления, чем от парциального давления N_2 ⁸³.

IX. СПЕКТР ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ

В молекулярном спектре азота различают следующие группы полос:

первая положительная группа	(10 500—500 Å)
вторая	(15 300—2 800 Å)
четвертая	(12 900—2 200 Å)
отрицательная группа	(15 200—3 800 Å)
группа Берджи и Гопфильда	(1 900—1 200 Å)

Отрицательная группа принадлежит однократно ионизированной молекуле. Система полос, раньше обозначавшаяся как третья положительная группа (3 000—2 000 Å), принадлежит, как оказалось, NO.

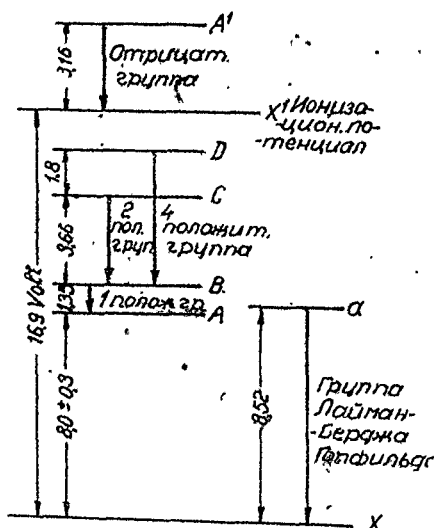


Рис. 10. Схема уровней молекулы N_2 , по Шюнер⁸³, дополнена.

поэтому может быть дана с точностью до $\pm 0,3$ V. То же приходится сказать об энергии ионизации ($X-X'$), в то время как остальные разности уровней можно получить из спектроскопических данных, следовательно гораздо

Указанным 5 группам соответствуют уровни электронной энергии, схематически представленные на рис. 10. Система полос, соответствующая переходу $X-A$, не наблюдается ни в спектре испускания, ни в спектре поглощения. Очень вероятно, что A является метастабильным состоянием. Разность уровней $A-X$ известна только из опытов с ударами электронов и

точнее. Спектроскопическое изучение послесвечения показывает, что из всей области молекулярного спектра от 1200—10500 Å в спектре послесвечения присутствуют

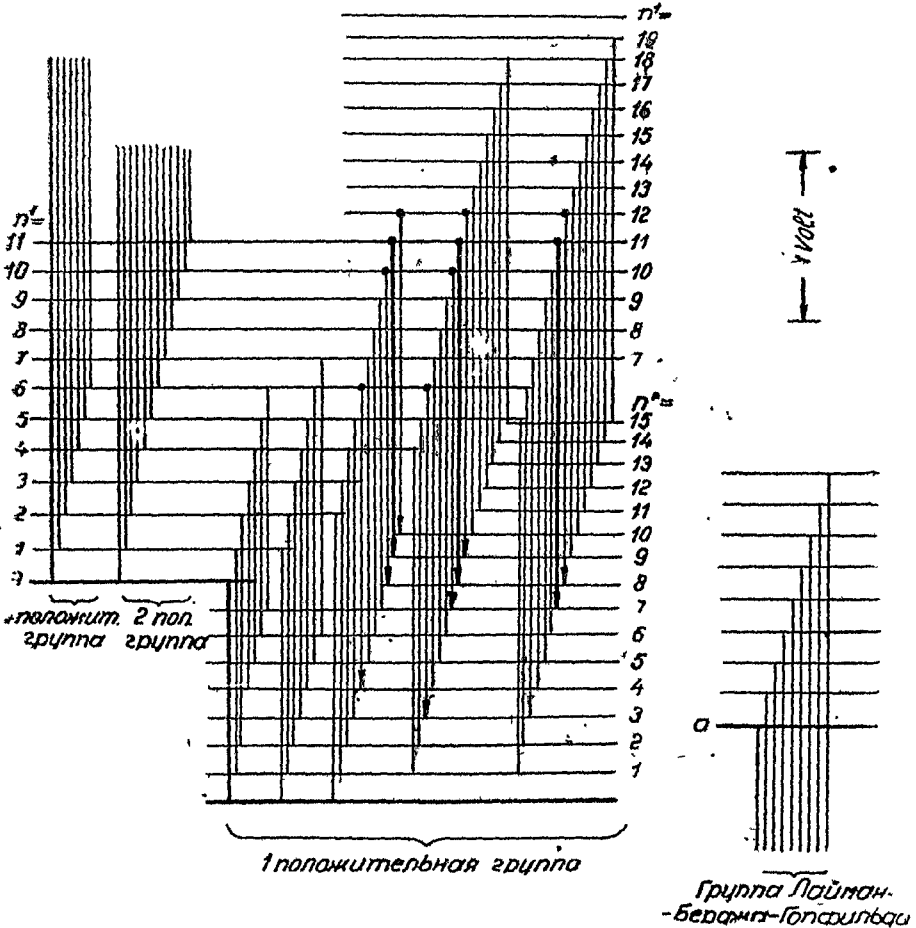


Рис. 11. Схема первой положительной группы полос.

только отдельные полосы из первой положительной группы — именно по 3 или 4 соседних полосы в зеленой, желтой и красной части, как теперь установлено Карио и Капланом, и в ближайшей инфракрасной, с очень большой интенсивностью, в то время как другие группы и атомный спектр совершенно отсутствуют.

Так как именно спектр может дать весьма ценные

сведения о природе активного азота, то мы должны познаться несколько ближе со структурой первой положительной группы полос. Рис. 11 изображает схему уровней (квантов), по Берджу. Его можно считать деталью, дополняющей рис. 10. Кванты колебания состояния B (начальное состояние первой положительной группы излучения) обозначены через n' (равное от 0 до 19), а состояние A — через n''

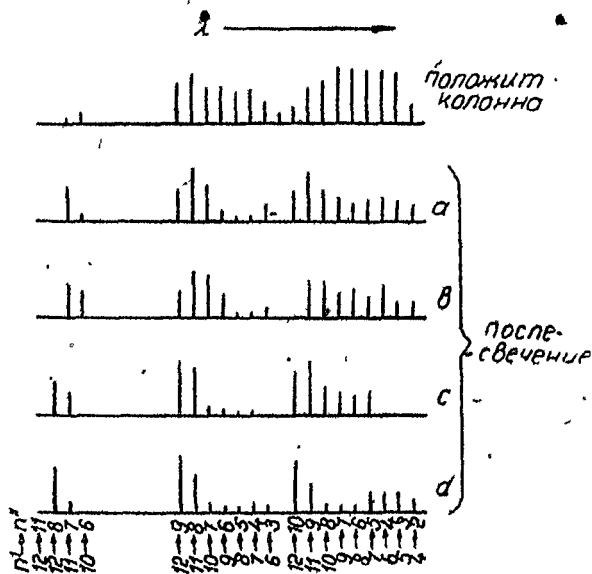


Рис. 12. Распределение интенсивности в I положительной группе полос: a —послесвечение в чистом N_2 , b —в Ne со следами N_2 (Рэлей ¹⁰), c —при очень малом давлении, d —при температуре жидкого воздуха (Херцберг ¹⁵).

(равное от 0 до 15). Переходы, наблюдающиеся в нормальном спектре, обозначены тонкими линиями, наблюдающиеся в спектре послесвечения — жирными линиями со стрелками. Они берут начало преимущественно из уровней соответствующих, по Карио и Каплану, $n'=11$ и $n''=6$. По их высоте над состоянием A $18,0 \pm 0,3$ можно думать, что энергия, требующаяся для элементарного азота излучения колеблется от $(8,0 \pm 0,3) + 3,47 = 11,5 \pm 0,3V$ до $(0,8 \pm 0,3) + 2,38 = 10,4 \pm 0,3V$.

Спектр поглощения послесвечения неизвестен. Даже

при толщине поглощающего слоя в 1 м во всей области длин волн от 10500—1200 Å не встречается ни линий, ни полос абсорбции ⁵, ⁵⁴, ⁶. Это тем более удивительно, что после излучения должны бы значительно накопиться молекулы в состоянии А, которое предполагается метастабильным*. В частности отсутствие в спектре поглощения полос, соответствующих переходу $n' \rightarrow 0$, доказано Карио при изучении инфракрасной части спектра ⁶.

Распределение интенсивностей в спектре мало меняется от присутствия примесей ⁵, действуют ли они как катализаторы в малых количествах, или как агенты, изменяющие свойства стенок. В смесях азота с благородными газами, в которых исчезающие малые количества азота могут давать интенсивное послесвечение ¹⁵ наблюдается смещение максимума интенсивности в красную сторону внутри каждой отдельной группы ⁷⁰. К фиолетовому концу максимумы интенсивностей смещаются при малых давлениях (0,1 мм Нг) и низких температурах (жидкий воздух, рис. 12). Последнее обстоятельство Карио и Каплан объясняют тем, что с ослаблением молекулярного теплового движения резко сказывается избирательность возбуждения.

Х. Энергия активного азота

Коренной вопрос, ответ на который должен быть основным пунктом всякой гипотезы о природе активного азота, есть вопрос об его энергии.

1. Энергия образования. Экспериментальный материал по вопросу о том, какая энергия требуется для получения активного азота, очень скуден, так как при обычном электрическом методе получения его количество энергии, не поддающееся учету, тратится на всякие побочные эффекты.

* Это подтверждается наблюдениями Каплана ²⁴. Он возбуждал в активном азоте при слабом разряде 4-ю положительную группу, уровень энергии которой лежит на 6,8 V над уровнем A_n и на 14,8 V над нормальным состоянием. В неактивном азоте этого сделать не удалось. Резонансную флуоресценцию, которую следовало ожидать для метастабильных молекул, тоже искали безуспешно.

Кенфи и Тернер⁷⁸ пробовали активировать азот толчками медленных электронов. Об образовании активного азота они судили по появлению поверхностного слоя на вольфрамовой проволочке, изменяющего ее сопротивление. Активный азот образовывался, если окружающий проволоку газ бомбардировался электронами $10,8 \pm 0,5$ V. Эта величина согласуется с напряжением возбуждения полос послесвечения. Попытки активировать азот термически были сделаны Лэнгмюром, но дали отрицательные результаты. Возможно, что необходимые для этого температуры значительно выше достижимых экспериментально.

2. Энергия дезактивации, измеряемая тепловым эффектом. Райдил и Виллей⁷⁹ измеряли в термостате количество тепла, освобождающееся при дезактивации активного азота в присутствии NO, и одновременно определяли количество продуктов реакции. Так как механизм реакции, который необходимо знать для расчета теплоты дезактивации, требует еще особого рассмотрения, то результаты этих опытов (около 42 тыс. кал./моль = 1,8 V) не очень приемлемы. Другой метод основан на измерении изменения сопротивления проволоки, наблюдающегося при дезактивации на ней активного азота, отдающего ей свою энергию. Так как здесь в расчеты входит концентрация активного азота и так как основное предположение, что вся теплота дезактивации отдается проволоке, удовлетворяется только очень приблизительно, то и этот результат (47 тыс. кал./моль = 2 V) совершенно ненадежен.

3. По процессам диссоциации. Те из химических реакций активного азота, при которых могли бы получиться промежуточные продукты реакции, как например образование N_2O_3 из NO, или при которых можно учесть действие лучеиспускания, как при образовании HCl из N_2 и Cl_2 , не дают подходящего материала для определения энергии дезактивации. Даже для двухатомных молекул, которые, по всей вероятности, диссоциируют в одном элементарном акте и энергия диссоциации D которых известна, мы не получим продуктов диссоциации вследствие того, что вместе с ней идет быстрая рекомбинация.

Кроме того известно, что в некоторых случаях диссоциация не наступает, хотя энергетически она вполне возможна, т. е. подводимое количество энергии больше D .

Ниже мы приведем отдельные результаты опытов Виллей⁸³, основанных на химическом определении продуктов реакций. Диссоциируют: HI ($D = 2,9 \text{ V}$); HBr ($D = 3,6 \text{ V}$) и NH_3 . Не диссоциируют: H_2 ($D = 4,4 \text{ V}$); CO ($D = 11,2 \text{ V}$); HCl ($D = 4,3 \text{ V}$) и кроме того CO_2 , N_2O , H_2O .

NO ($D = 7,3 \text{ V}$) уничтожает послесвечение; кислород не может быть обнаружен химически как продукт диссоциации, несмотря на образование N_2O_3 , которое трудно представить без предварительной диссоциации NO . Равным образом при добавлении O_2 ($D = 7,0 \text{ V}$), хотя ни O , ни O_3 , ни NO химически не обнаружены, в спектре послесвечения наблюдаются линии NO . Поэтому следует считать, что в этих обоих случаях происходит диссоциация. Ввиду противоречивости результатов не является возможным из вышеприведенных данных вывести заключение об энергии активного азота.

4. По ионизации. Ионизация под действием активного азота была наблюдена К о н с т а н т и н и д е с о м⁹ в одном только случае с помощью установки, описанной в главе VI. Если к активному азоту примешать пары иода, то получается заметный ионизационный ток между электродами. Ионизационный потенциал иода достигает $10,1 \pm 0,5 \text{ V}$.

Подобные же опыты с H_2 (16,1 V) и парами ртути (10,4 V) дали отрицательные результаты. Можно думать, что идущая на ионизацию энергия дезактивации заключена между 10,1 и 10,4 V.

5. По возбуждению линейчатых спектров. Наиболее богатый и отчетливый материал по этому вопросу дают спектры газов, возбуждаемых активным азотом*. При электродах из Al , Pt , Cu , W и Ni и при большой нагрузке

* Однако и здесь имеется возможность, как и в случае активного водорода, что благодаря химическим реакциям активного азота с испытуемыми веществами возбуждаются линии, энергий возбуждения которых больше, чем энергия, освобождающаяся при дезактивации. Однако нижеуказанные свободные от противоречия результаты не оставляют места такого рода сомнениям.

получаются спектры вышеуказанных металлов ^{43, 44, 56, 58}. Si и Ti исследовались в форме хлористых соединений ¹⁷, металлы с низкой температурой плавления испарялись при нагревании, и их пары добавлялись к активному азоту ^{63, 54, 51}.

Результаты многочисленных работ, в особенности работ Окубо и Хамада ⁵¹, в главнейшем таковы: в парах Al, Cd, Zn, Mg, Na, K, Ti и Ca полностью получают дуговые спектры, тогда как искровые отсутствуют совершенно*. Из последних резонансные линии Mg II (2800 Å) требуют наименьшей энергии возбуждения, именно $E_a = 12,0$ V; однако она не наблюдается. В спектре ZnI возбуждается терм $9D$ ($E_a = 9,1$ V). Точно так же были наблюдаемы линии 1850 и 2062 Å атома иода ($E_a \cong 8,4$ V). Относительно линий благородных газов, которые должны наблюдаться в крайнем ультрафиолетовом конце, не было произведено никаких изысканий**.

Более резкие границы для энергии дает спектр ртути. Окубо и Хамада удалось возбудить все термы до $4D$ включительно, более же высокие ими не получены. В то время как спектрограмма очень отчетливо дает триплет $2^3P - 4^3D$ (2652 Å, $E_a = 9,51$ V), триплет $2^3P - 5^3D$ (2483 Å, $E_a = 9,65$ V) не был замечен даже после экспозиции, продолжавшейся несколько часов***. Таким образом при дезактивации освобождается энергия в $9,58 \pm 0,07$ V; эта энергия расходуется на возбуждение других атомов. Полученная величина

* То, что Стретт и Фаулер ⁶⁸ не нашли в спектре Mg I линии 4703 Å ($2P - 5D$), является вопросом интенсивности. Джевонс ¹⁷ наблюдал отдельные линии спектра Ti II, но не указал длин их волн. Возбуждение паров щелочных металлов сильно изменяется в зависимости от давления ^{61, 52}.

** В присутствии кислорода Каплан ²⁵ наблюдал в послесвечении зеленую линию северного сияния ($E_a \cong 3$ V), но только непосредственно после размыкания тока.

*** В противоположность этому Реарк ⁵⁴ и его сотрудники считают самым высоким терм 6^3D ; однако у них границы спектра не так отчетливы, как у Окубо и Хамада.

хорошо согласуется с величиной, найденной из опытов ионизацией.

Правило интенсивностей, обычно удовлетворяющееся для мультиплетов, не удовлетворяется в случае возбуждения активным азотом⁵⁴. Резонансные линии щелочных металлов появляются с совершенно необычной яркостью⁵¹.

6. По возбуждению полосатых спектров. Стретт и Фаулер наблюдали возбуждение полос у CuCl_2 , SnCl_2 , J_2 , HgJ , J_2 , S_2 и CS_2 и различных углеродистых соединений; Джеванс^{17, 18}—у SiCl_4 , TiCl_4 и BCl_3 ; Фергюсон¹²—у AuCl_3 *. Кнаусс³² исследовал возбуждение молекул, схема уровней энергии для которых известна, в вакуумном спектрографе для ультрафиолетовых лучей ($2500—1000 \text{ \AA}$). Он нашел возбуждение спектра H_2 (наиболее нижний потенциал возбуждения 11 V); в NO были получены δ -полосы ($E_a = 0,22 \text{ V}$) и в CO полосы, которые берут начало из первых шести квантов колебания уровня A ($E_a = 8,2—9,0 \text{ V}$). Отсюда граничные значения энергии равняются $9,0$ и 11 V . Потенциал возбуждения испускаемых послесвечением полос первой положительной группы азота, равняется, как было уже упомянуто, $10,4$ или $11,5 \pm 0,3 \text{ V}$.

7. Энергия несветящейся модификации. В активном азоте, свечение которого погашено нагреванием, возбуждается D -линии Na , но не желто-зеленая ($E_a = 3,4 \text{ V}$). Точно так же не встречаются β -полосы NO при подмешивании N_2 ($E_a = 5,5 \text{ V}$ ²⁴).

Это позволяет дать приблизительную оценку энергии несветящейся модификации азота: она заключена между $2,1$ и $4,3 \text{ V}$.

XI. Сводка опытных данных

Активный азот участвует во многих химических процессах, частью сопровождающихся хемилюминесценцией, в которых неактивный азот не реагирует. Он состоит из

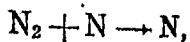
* Возбуждение активным азотом может быть использовано, как очень удобный метод изучения спектров малоустойчивых молекул, см. K. Muliken, Phys. Rev. 26, 1, 1925.

Небольшого процента свободных атомов, содержит, вероятно, также метастабильные молекулы, но вовсе не содержит ионов. Деактивация происходит или внезапно, сразу, и в большинстве случаев — но необязательно — сопровождается послесвечением, или без послесвечения под действием стенок сосуда и адсорбированных на них веществ. В этом случае деактивация в высокой степени зависит от поверхностных свойств и температуры. Функция затухания послесвечения и ее зависимость от давления показывают, что в связанном с излучением элементарном процессе деактивации участвуют две активных и, вероятно, одна неактивная частицы, т. е. что он проходит в виде тройного соударения.

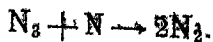
Спектр послесвечения состоит исключительно из отдельных линий первой положительной группы азота, для возбуждения которых требуется энергия в $11,5$ до $10,4 \pm 0,3$ V. Вещества, примешиваемые к активному азоту, возбуждаются им или ионизируются, для чего требуется энергия не больше чем $9,6$. Энергия несветящейся модификации заключена в пределах от $2,1$ до $4,3$ V.

XII. ГИПОТЕЗЫ О ПРИРОДЕ АКТИВНОГО АЗОТА

1. N_2 . Исходя из факта чрезвычайно медленного расхода активного азота и отрицательного температурного коэффициента этого процесса, Траутц⁷⁶ пришел к заключению, что, хотя исходными элементами при деактивации являются атомы азота, однако на очень короткий промежуток времени устанавливается равновесный процесс по схеме:



и затем происходит восстановление неактивного азота, сопровождающееся люминесценцией:



Кроме того без люминесценций должна идти реакция $N + N \rightarrow N_2$, и в тем большей степени, чем выше температура. В этом заключается объяснение уменьшения интенсивности послесвечения с повышением температуры.

С современными данными эта гипотеза не согласуется; в особенности противоречат ей измерения давления, сделанного Вреде⁸⁶, и не подтверждается она также тщательными спектроскопическими наблюдениями.

2. Метастабильные молекулы. Еще задолго до того, как стала известна схема электронных уровней энергии для молекулы азота, Шаха и Шур⁸⁷ предложили гипотезу, основанную на допущении, что носителем активности является метастабильная молекула. Они считали исходное состояние ультрафиолетовых лайман-бердж-гопфильдовских полос (α -состояние) метастабильным, и его энергию оценивали в 8 V. Эта энергия могла, по предположению Шаха и Шур, передаваться путем соударений второго рода другим атомам и возбуждать их. Послесвечение есть только вторичный сопровождающий процесс и не наблюдается, когда молекула по каким-нибудь причинам непосредственно без испускания видимого излучения возвращается в нормальное состояние. Знание схемы уровней энергии дало возможность Верджу* изменить эту гипотезу, причем он считал метастабильным начальный уровень полос послесвечения, энергия которого равна 11,4 V. Он дал объяснение роли примесей, которые благоприятствуют послесвечению: они удерживают свободные электроны, которые иначе могли бы привести к непосредственному переходу в нормальное состояние. Принимая во внимание различные строения примесей, приходится этот взгляд считать слишком смелым. Из возражений, выдвинутых против такой теории, упомянем о двух наиболее существенных: начальное состояние полос послесвечения считается метастабильным и обладает аномально большим периодом существования, что противоречит опыту; затухание должно происходить „мономолекулярно“, что так же резко расходится с опытом.

3. Атомарный азот. Гипотеза тройного соударения. Представление о том, что активный азот состоит из свободных атомов, доказанное теперь экспериментально,

* Позднее Вердж принял к приводимой ниже атомной гипотезе.

и что химические явления и явление люминесценции происходят за счет выделяющейся при рекомбинации двух атомов свободной энергии, было предложено уже Льюисом⁴². Его принимал и Стретт⁶² с некоторыми оговорками. Современные данные об образовании молекул при столкновениях не позволяют однако допустить, что молекула, образуемая из двух атомов, получает энергию диссоциации в виде энергии возбуждения. Это затруднение было обойдено в гипотезе Шпюнер⁶⁸, по которой рекомбинация происходит в результате тройного соударения. Гипотеза эта была впоследствии подтверждена измерениями затухания и особыми опытами с тройными соударениями. Исключительная продолжительность послесвечения объясняется тогда очень просто — чрезвычайной редкостью такого события, и можно, повидимому, с полным основанием, зная, что продолжительность существования водородного атома около 10 сек., приписать атому азота продолжительность существования более высокого порядка.

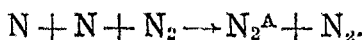
По потенциалу возбуждения полос послесвечения, которые начинаются с одиннадцатого квантового числа В-состояния, Шпюнер оценила работу диссоциации в 11,4 V или несколько больше, что хорошо согласуется с подсчетами энергии по состояниям X- и А-состояниям. Третьим участником соударения является нормальная молекула азота или какой-нибудь другой атом или молекула, поглощающая выделенную энергию диссоциации и отдающая ее в виде излучения. Однако, повидимому, только что образовавшаяся молекула тоже поглощает энергию, потому что послесвечение не изменяется заметно в присутствии избытка атомов благородных газов, хотя в этом случае третьим партнером является только посторонний атом.

Гипотеза тройного соударения не стоит в прямом противоречии ни с одним экспериментальным фактом, хотя некоторые факты (существование несветящейся модификации и возбуждение спектральных линий до 9,6 V) она не может объяснять без дополнительных предположений.

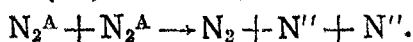
Серьезные затруднения возникли только тогда, когда стали известны новые спектроскопические данные, по ко-

торым работа диссоциации имеет гораздо меньшую величину (около 9,5 V), так что послесвечение уже нельзя объяснить как простое возбуждение в результате рекомбинации атомов.

4. Комбинированная гипотеза. Ввиду всего вышесказанного Каррио и Каплан^{6', 7', 26} предложили новую гипотезу, которую мы назовем комбинированной, потому что в ней предполагается и существование метастабильных молекул и атомов и соударения трех тел*. По этой гипотезе исходными элементами опять являются атомы азота, образующиеся при разряде и обладающие большей продолжительностью существования. Два атома рекомбинируют в тройном соударении с нормальной молекулой азота; при этом освобождается работа диссоциации, равная численно 9,5 V. Ее вполне достаточно для того, чтобы создать метастабильное состояние A (8 V) или возбудить третьего участника, посторонний атом, но недостаточно для возбуждения послесвечения:

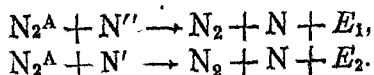


Если теперь две молекулы с большим запасом энергии сталкиваются друг с другом, то общая энергия в 16 V идет на диссоциацию одной из них на два возбужденные метастабильные атома (N''):



На каждый атом приходится при этом $\frac{1}{2} (16 - 9,5) \cong 3,3V$.

На самом деле оказалось, что атом N имеет два метастабильные состояния 2,37 и 3,56 V ($2D$ и $2P$): можно предположить, что последний (N'') путем столкновения или излучения энергии может переходить в первый (N'). Излучение послесвечения, по Каррио и Каплану, происходит при столкновении метастабильной молекулы N_2^A и атомов (N' и N''):



* Гораздо раньше Виллей³² и Б. Льюис³⁹ высказывали предположение, что в активном азоте могут встречаться молекулы и атомы в метастабильном состоянии.

Для E_1 и E_2 получаются вышеприведенные данные 11,6 и 10,4 V, как раз то количество энергии, которое требуется для возбуждения послесвечения.

Эта гипотеза благодаря своей сложности охватывает почти весь комплекс известных нам фактов. Она не противоречит измерениям затухания, потому что на излучение 1λ приходится, как показывает точный расчет, потеря двух активных частиц, именно двух атомов. Первый процесс делает понятным положительный результат опытов с тройным соударением. Тушение послесвечения слабым разрядом объясняется тем, что уже богатым энергией метастабильным молекулам легко может быть передано количество энергии, достаточное для того, чтобы их ионизировать (9 V).

Естественно, что в таком случае послесвечение не может возникнуть. Существованию несветящей модификации и тому обстоятельству, что она возникает при повышении температуры, Карио и Каплан так же дают объяснение: метастабильная молекула (состояние A) получает благодаря тепловому движению энергии порядка 0,2 V, с которой она становится способной перейти в соседнее состояние a и из него в нормальное. Этим самым исключается возможность всяких процессов, ведущих к излучению. Хотя эквидистантность уровней энергии в состояниях A и a (рис. 11) делает возможным такой переход, следует все же заметить, что положение состояния A определено неточно и что до сих пор еще полосы Берджа-Гопфильда не найдены в спектре послесвечения.

Некоторые затруднения встречает комбинированная гипотеза в вопросе о температурной зависимости послесвечения и о величине энергии, определяемой различными способами.

В частности нельзя сказать с уверенностью, можно ли оспаривать то, что энергия возбуждения и ионизация посторонних газов, равная 9,6 V, получается из работы диссоциации, хотя работа диссоциации, по всей вероятности, меньше этой величины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Angerer E., *Physik. Z.*, **22**, 97, 1921.
2. Bay Z. und Steiner, W., *Z. physik. Chem.*, **B. 3**, 149, 1920.
3. Bay Z., *Naturwiss.*, **17**, 442, 1920.
4. Birge R. T., *Nature (Lond.)*, **114**, 642, 1924.
5. Bonhoeffer K. F. und Kaminsky G., *Z. physik. Chem.*, **127**, 385, 1926.
6. Cario G., *Physik.*, **Z.** 1929.
7. Cario G. und Kaplan J., *Physik. Z.*, 1929.
8. Comte F., *Physik. Z.*, **14**, 47, 1913.
9. Constantinides P. A., *Physik. Rev.*, **30**, 95, 1927.
10. Crew W. H. und Hulburt, E. G., *Physic. Rev.*, **30**, 124, 1927.
11. Easson L. H. und Armour R. W., *Proc. roy. Soc. Edinburgh.*, **48**, I, 1927/28.
12. Ferguson W. F. C., *Physic. Rev.*, **31**, 9696, 1928.
13. Hagenbach A. und Frey W., *Physik. Z.*, **18**, 544, 1917.
14. Herzberg G. Z., *Physik*, **46**, 878, 1928.
15. " " " *Ebenda*, **49**, 512, 1928.
16. " " " *Nature*, **122**, 505, 1929.
17. Jevons W., *Proc. roy. Soc.*, **89**, 187, 1913.
18. " " " *Ebenda*, **91**, 120, 1915.
19. " " " *Ebenda*, **122**, 407, 1926.
20. Jonson R. C. und Jenkins H. G. *Philosophic. Mag.*, **2**, 621, 1926.
21. Kaplan J., *Nature*, **122**, 771, 1928.
22. " " " *Proc. nat. Acad. Sc. U. S. A.* **14**, 258, 1928.
23. " " " *Physic. Rev.* **31**, 1126, 1928.
24. " " " *Ebenda*, **33**, 189, 1929.
25. " " " *Ebenda*, **33**, 154, 1929.
26. " " " und Cario G., *Nature*, **121**, 906, 1928.
27. Karrer S. C., Fazel S. und Cassen, B. V., *Physic. Rev.*, **23**, 297, 1924.
28. Kenty C. und Turner L. A., *Physic. Rev.*, **32**, 799, 1928.
29. Kichiu P. K., *Proc. Ind. Assoc. Calcutta*, **9**, 287, 1926.
30. " " " und Acharya, D. P. *Nature*, **121**, 982, 1928.
31. " " " " *Proc. roy. Soc.*, **123**, 168, 1929.
32. Knauss H. P., *Physic. Rev.*, **32**, 417, 1928.
33. Kneser H. O., *Ann. Physik*, **87**, 717, 1928.
34. " " " *Ber. dtzsch. phys. Ges.*, 1929.
35. " " " " unveröffentlicht.
36. König A. und Elöd E., *Physik. Z.*, **14**, 165, 1913.
37. " " " *Z. Elektrochem.*, **21**, 267, 1915.
38. " " " und Klinkmann G. H., *Z. physik. Chem.*, **137**, 335, 1928.

39. Lewis B., J. amer. chem. Soc., 50, 27, 1928
40. " " Nature, 121, 938, 1928.
41. Lewis P., Ann. Physik., 2, 459, 1900.
42. " " Astrophys. J., 78, 258, 1903
43. " " Ebenda, 20, 49, 1904.
44. " " Physik. Z., 546, 1904.
45. " " Physik. Rev., 18, 125, 1904.
46. " " Ann. Physik., 12, 1101, 1904.
47. " " Philosophic. Mag., 25, 826, 1913
48. " " Physik. Rev., 1, 469, 1913.
49. " " Nature (Lond.) 111, 599, 1923.
50. Ludlam E. B. und Easson L. H., Nature (Lond.), 118, 590, 1926.
51. Okubo I. und Hamada H., Philosophic. Mag. 5, 372, 1928.
52. " " " Ebenda, 7, 729, 1929.
53. Pirani M. und Lax E., W. Veröff. Siem.-Konz., 2, 203, 1922.
54. Ruark A. E., Foote P. D., Rudnick P. und Chenault R. L.,
J. opt. Soc., 14, 17, 1927.
55. Rudy R., J. Franklin Inst., 202, 376, 1926.
56. " " Physic. Rev., 27, 110, 1926.
57. Saha M. N. und Sur N. K., Philosophic. Mag., 848, 421, 1924.
58. Sponer H., Z. Physik, 34, 622, 1925.
59. " " Ebenda, 41, 611, 1927.
- 60—66. Strutt R. I., Proc. roy. Soc., A 85, 219, 1911; 86, 56, 1912;
86, 262, 1912; 87, 179, 1912; 88, 539, 1913; 91, 303, 1915; 2, 438, 1916.
- 67—69. Strutt R. I. und Fowler A., Ebenda, 85, 377, 1911; 86,
105, 1912; 93, 254, 1917.
70. Strutt R. I. (Lord Rayleigh), Ebenda, 102, 453, 1923.
71. Tiede E., Ber. dtsh. chem. Ges., 46, 340, 1913.
72. " " und Domke E., Ebenda, 47, 420, 1914.
73. " " " Schleede A., Naturwiss., 11, 765, 1923.
74. " " " Tanneberger H. Diss. Tanneberger, Berlin, 1923
75. Trautz M., Z. Elektrochem. 25, 297, 1906.
76. Trowbridge, C. C., Physik. Rev., 23, 299, 1906.
77. Warberg E., Wied. Ann. (4), 10, 180, 1903.
78. Willey E. J. B. J., Soc., Chem. Industr., 43, 283, 1924.
- 79—83. Willey E. J. und Rideal E. K., J. chem. Soc., Lond 1804.
1926; 669, 1927; 2188, 1927; 2831, 1927 1620, 1928. 228, 1929.
84. Wortning A. C., Physik. Rev. 29, 907, 1927.
85. " " " und Rudy R., Ebenda, 23, 767, 1924
86. Wrede E., Physik, Z. 54, 53, 1929.
87. Zenneck J., Physik. Z. 22, 102, 1921