ХЕМИЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ.

В. Н. Кондратьев, Ленинград.

За те несколько лет, которые прошли с момента появления первого обзора по хемилуминесценции, напечатанного А. И. Рабиновичем (1) в томе IV настоящего журнала, исследования в области хемилуминесценции значительно продвинулись вперед. Изучение спектров свечения, наблюдающегося при различных реакциях, позволило не только установить природу носителей этих спектров, но во многих случаях также и характер тех элементарных процессов, которые ведут к излучению света. Это последнее обстоятельство ставит хемилуминесценцию в ряд с важнейшими проблемами химической науки, поскольку установление элементарных процессов, механизма химической реакции, воспринимаемой нами как явление макроскопического порядка, является главной задачей всякого физического исследования в области химии. Основное преимущество оптического исследования заключается в возможности путем непосредственного изучения спектра хемилуминесценции обнаружить те промежуточные вещества, через которые идет реакция и которые ускользают из поля зрения наблюдателя, вооруженного обычными химическими методами.

Если мы обратимся к опытным данным, то увидим, что в результате химической реакции наряду с реагентами могут светиться совершенно посторонние вещества, не принимающие никакого участия в реакции. Случаи такой сенсибилизированной хемилуминесценции очень часты. Кроме свечения флуоресцирующей краски при окислении

оксидисилина, наблюденного Каутским и Цохером ([2]), сюда относится также свечение Hg при реакции $Na + Cl_2$ ([3]), свечение Na при реакции $H_2 + O_2$ [1]) и т. д.

Существование сенсибилизированной хемилуминесценции указывает на то, что возбуждение свечения при химической реакции, по крайней мере во многих случаях, является процессом вторичным, не входящим непосредственно в цепь процессов, из которых слагается реакция. Однако энергетически хемилуминесценция целиком определяется этими последними первичными процессами. Вот почему изучение хемилуминесценции часто приводит к установлению самого механизма реакции.

Методика исследования хемилуминесценции.

Прежде чем перейти к рассмотрению явления хемилуминесценции и тех результатов, к которым приводит исследование в этой области, остановимся несколько на методике этого исследования. Так как для установления механизма реакции наибольший интерес представляют газовые реакции, то мы и займемся здесь исключительно методикой исследования хемилуминесценции в случаях газовых реакций, тем более, что эта методика наиболее разработана. Большинством авторов, изучавших газовые реакции с точки зрения хемилуминесценции, применялся прибор, идея которого принадлежит Габеру и Цишу ([4]), своей классической работой открывших новые пути, по которым пошло позднейшее изучение хемилуминесценции. Принцип этого прибора заключается в следующем. В реакционный сосуд, обычно имеющий вид широкой стеклянной трубки, вводятся газообразные реагенты. Для этого служат отростки, припаянные к реакционному сосуду и соединенные каждый с резервуаром, содержащим данный газ. В случае реакций между парами веществ, твердых или жидких при комнатной температуре, эти отростки имеют форму пробирки, в которую и помещается данное вещество. Для обеспечения поступле-

---

[1]) Это наблюдение сделано М. В. Поляковым и автором в Лаборатории электронной химии Физ.-техн. института.

ния паров этого вещества в реакционный сосуд отросток помещается в электрическую печку. Температурой печки и задается упругость паров реагента. В месте встречи двух реагирующих газов (паров) в реакционном сосуде устанавливается зона реакции, которую можно обнаружить по свечению, характерному для данной реакции, и по осадку продукта реакции — в тех случаях, когда последний является твердым или жидким. Реакционный сосуд или та часть его, где происходит реакция, нагревается снаружи (электрической печкой), что позволяет установить определенную температуру, при которой идет реакция. Для изучения сопровождающего реакцию свечения реакционный сосуд обычно снабжается прозрачным окном, через которое производится

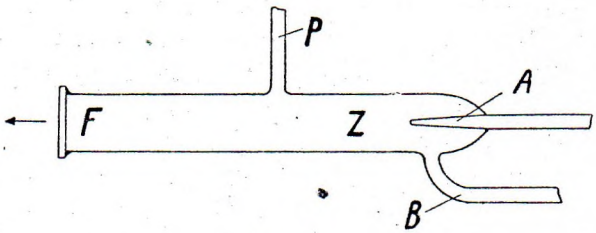

Рис. 1.

фотографирование спектра хемилуминесценции. Такого рода прибор схематически изображен на рис. 1. Здесь *A* и *B* изображают отростки[1]), подводящие реагирующие газы, *P* — отросток, соединяющий реакционный сосуд с насосом, *F* — окно; *Z* обозначает положение зоны реакции. Для нагревания части прибора *Z* некоторыми авторами применялся следующий простой способ: трубка обматывалась снаружи нихромовой проволокой; пропуская по проволоке соответствующей силы ток, можно получить внутри трубки любую температуру (в случае стеклянных приборов до 450° С). Этот способ нагревания прибора удобен еще и в том отношении, что он позволяет отказаться от пользования окном,

[1]) Очень часто эти отростки помещаются на противоположных концах реакционного сосуда. В этом случае зона *Z* устанавливается между *A* и *B*, где встречаются противоположные потоки реагирующих газов.

являющимся во многих отношениях неудобным (вследствие конденсации продуктов реакции на холодном стекле, а также вследствие поглощения света газом, находящимся между Z и F), и производить фотографирование спектра свечения сбоку, непосредственно через стенку той части трубки, которая ограничивает зону реакции. Кроме того при этом способе нагревания прибора значительно упрощается исследование распределения свечения в зоне реакции, очень важное для изучения как механизма, так и кинетики реакции ([5], [6]). Для решения последней задачи фотографируют зону реакции сбоку обыкновенной фотографической камерой и путем фотометрирования снимка находят относительное распределение свечения в зоне.

Исследование хемилуминесценции, вообще несложное в смысле методики, встречает наибольшие затруднения со стороны малой интенсивности свечения в случае большинства реакций. Лишь сравнительно малая часть реакций отличается сравнительно большим выходом света [так, по Бейтлеру и Поланьи ([5]), интенсивность желтого свечения в случае реакции $Na + Cl_2$ достигает несколько свечей Гефнера], и здесь представляется возможным до конца изучить спектры хемилуминесценции. Поэтому в нижеследующем описании явлений хемилуминесценции мы остановимся лишь на некоторых наиболее изученных случаях, отсылая читателя к более полному обзору по хемилуминесценции, напечатанному в Bulletin of the National Research Council *59* (1927).

Луминесцирующие процессы.

Рассмотрение различных случаев хемилуминесценции мы начнем с простейшего, когда светящимся центром является молекула, возникающая в результате реакции. В наиболее элементарной форме такой случай представляется при образовании молекулы из атомов. Из соображений, на которых здесь нет надобности останавливаться, следует, что образование всякой молекулы идет непосредственно при столкновении соответствующих атомов, при условии возбуждения од-

ного из атомов, причем освобождающаяся в результате реакции энергия (теплота реакции) излучается в виде света той или иной длины волны. Экспериментально такого рода хемилуминесценция была обнаружена Кондратьевым и Лейпунским (7) в случае образования молекул галоидов Cl_2, Br_2 I_2. Именно эти авторы обнаружили, что в спектре свечения, наблюдаемого при нагревании паров галоидов до температуры в 800—900° С, наряду с линейчато-полосатым молекулярным спектром появляется область сплошного спектра. Как показали далее Кондратьев и Лейпунский, наличие сплошного спектра должно быть связано с реакцией, идущей по схеме

$$X' + X = X_2 + h\nu' \qquad [1]$$

(X — атом галоида) между атомами галоидов, появляющимися в большом количестве при высокой температуре.

Аналогичный случай представляет, повидимому, свечение, наблюдающееся при осаждении NaCl, KCe, KBr, KI и других солей из раствора, и объясняющееся, по Вайзеру (8) рекомбинацией ионов в молекулу:

$$\overset{+}{Me} + \overset{-}{X} = MeX + h\nu. \qquad [2]$$

Несколько более сложным представляется случай следующей реакции

$$2\ SnCl_3 = SnCl_2 + SnCl_4 + h\nu, \qquad [3]$$

изученной Полани и Шей (9). Наконец здесь же мы можем указать на реакции

$$\left.\begin{aligned} HgX_2 + Na &= HgX + NaX + h\nu, \\ CuX_2 + Na &= CuX + NaX + h\nu. \end{aligned}\right\} \qquad [4]$$

Как показал Кондратьев (10, 6), эти реакции в известных условиях протекают на твердой поверхности, причем носителями спектра являются молекулы HgX и CuX. Все приведенные до сих пор примеры хемилуминесценции можно объединить термином первичной хемилуминесценции (Полани), так как возбуждение свечения и сама реакция

здесь вызваны одним и тем же элементарным процессом. Сюда же относятся некоторые случаи хемилуминесценции, связанные с так называемым тройным ударом. Здесь, однако, светящимися центрами, вообще говоря, являются посторонние частицы. Тройной удар заключается в том, что две реагирующих частицы, сталкиваясь друг с другом, испытывают одновременное столкновение с третьей частицей, принимающей на себя освобождающуюся в результате реакции энергию. Таким образом роль этой „третьей" частицы аналогична, например, роли изучения в реакции типа 1. Тройной удар необходимо входит в механизм реакции всегда, когда невозможно непосредственное образование соединения при простом („двойном") столкновении реагирующих молекул, т. е. когда избыточная энергия не может быть излучена или когда эта энергия не может каким-либо образом так перераспределиться внутри молекулы, что последняя будет „стабилизована" [1]).

Простейшим примером реакции, идущей через тройной удар, является реакция образования H_2 из нормальных атомов H:

$$H + H + C = H_2 + C'. \qquad [5]$$

Эта реакция протекает обычно на твердой поверхности, играющей роль „третьей частички" (C). Кроме нагревания поверхности за счет выделяющейся при реакции энергии (например вольфрамовая проволока раскаляется при этом добела), в этом случае часто наблюдается свечение поверхности. Такова природа свечения поверхности стекла и кварца, а также специально вводимых флуоресцирующих красок в активном (атомном) водороде, получаемом электрическим разрядом ([11]). Заметим, что такое же свечение поверхности наблюдается в водороде, активированном палладием ([12]). Это обстоятельство является одним из доводов в пользу предположения, что здесь мы также имеем дело с атомным водородом.

---

[1]) Такого рода стабилизация молекулы нам представляется весьма вероятной в случае сложных органических молекул, обладающих большим числом степеней свободы.

Другую, значительно большую область светящихся реакций, составляют реакции, где свечение вызывается процессом побочным, не связанным с реакцией как таковой. Сюда входят все случаи хемилуминесценции, в которых светящиеся центры возникают при столкновениях уже образовавшихся богатых энергией продуктов реакции с частицами, способными возбуждаться. Механизм такого рода возбуждения свечения в сущности ничем не отличается от механизма ударов второго рода [1]). Типичным примером этого рода хемилуминесценции является свечение, наблюдаемое при реакции между газообразными натрием и сулемой, протекающей, согласно Бейтлеру и Полани ([5]), по следующей схеме:

$$\left.\begin{array}{ll} a) & Na + HgCl_2 = NaCl + HgCl, \\ b) & HgCl + Na = NaCl^* + Hg, \\ c) & NaCl^* + Na = NaCl + Na'. \end{array}\right\} \qquad [6]$$

Здесь процессами (*a*) и (*b*) реакция в сущности кончается, и процесс (*c*) является совершенно посторонним реакции процессом. Появление возбужденных атомов натрия (Na′) при столкновениях с обладающими избыточной энергией молекулами продукта реакции — NaCl* связано с чисто случайным обстоятельством, что эта избыточная энергия превышает энергию возбуждения желтого свечения натрия. Несомненно, существует громадное количество реакций, протекающих в точности по схеме реакции [*6 a, b*] и не сопровождающихся свечением исключительно потому, что соотношение между избыточной энергией продукта реакции и энергией, необходимой для возбуждения той частички, с которой молекула продукта реакции может столкнуться, не столь благоприятно, как это имеет место в случае реакции $Na + HgCl_2$. В отношении свечения аналогично этой последней реакции протекают реакции между Na и $HgBr_2$ ([10]), HgI_2 ([10, 13]), Cl_2, Br_2 ([13, 14]), I_2 ([6, 13, 14, 15]), $CdCl_2$ ([10, 13]) CdI_2, $Hg(CN)_2$, PCl_3 и HCl ([13]), а также реакции между K и

[1]) Под ударами второго рода обычно понимаются такие столкновения возбужденных атомов или молекул с другими частицами, в результате которых энергия возбуждения передается этим последним, возбуждая их или увеличивая запас их кинетической (внутренней или внешней) энергии.

$HgCl_2$ ([10], [14]), $HgBr_2$, HgI_2 ([10]) и K, Rb и Cs и I_2 ([15]). Бейтлер, Богданди и Полани ([14]), подробно изучившие спектр хемилуминесценции при реакции Na с $HgCl_2$, Cl_2, Br_2 и I_2 нашли, что главная интенсивность свечения приходится здесь на долю D-линий — первого дублета главной серии Na. Высшие же члены главной серии и линии побочных серий, обнаруженные в спектре свечения в случае $HgCl_2$, Cl_2 и Br_2 наряду с D-линиями, очень слабы. Интенсивность наиболее ярких из этих линий составляет 1,5—0,5 % от интенсивности D-линий. Энергия возбуждения большинства этих линий значительно превосходит освобождающуюся при реакции энергию. Появление этих линий в спектре хемилуминесценции было объяснено Кондратьевым ([16]) особыми свойствами молекулы NaX*, являющейся электрическим диполем, способным поглощать энергию из окружающего пространства в виде квантов инфракрасного света. Бейтлер и Полани[1]) связывают появление этих линий с совершенно иным механизмом, именно с механизмом двух последовательных столкновений, имеющих место между тремя частицами, из которых две обладают некоторой избыточной энергией, полученной ими в результате реакции, третья же частичка (в данном случае атом Na) является восприемником энергии двух первых частиц. Малая интенсивность интересующих нас сейчас линий сравнительно с интенсивностью D-линий объясняется малой вероятностью столкновений с двумя возбужденными частицами. Наличию такого рода столкновений, по Бейтлеру и Полани, нужно приписать также появление линий Hg, наблюдающихся в тех случаях, когда ртуть присутствует в зоне реакции. Для осуществления возбуждения этим путем необходимо, следовательно, чтобы возбуждающаяся частица последовательно столкнулась с двумя возбужденными частицами, причем за промежуток времени между обоими столкновениями она не должна потерять полученной при первом столкновении энергии. Таким образом этот механизм возбуждения сводится к двум последовательным ударам второго рода.

---

[1]) Сообщено автору проф. М. Полани.

Промежуточные вещества и механизм реакций.

Закончив беглый обзор процессов, лежащих в основе хемилуминесценции, в случае некоторых наиболее изученных реакций, мы обратимся к изучению самого механизма реакций на основе данных, полученных при изучении хемилуминесценции. Установление механизма реакций сводится к установлению тех этапов, тех элементарных процессов, из которых слагается реакция. Эти промежуточные элементарные процессы идут через соединения, которые обычно, вследствие малой их устойчивости, не могут быть обнаруженными химическим путем. Отсюда — громадное значение изучения хемилуминесценции как метода, дающего некоторые указания на природу обладающих чрезвычайно малой продолжительностью жизни промежуточных веществ. Установление же промежуточных веществ во многих случаях равносильно установлению механизма реакции. Рассмотрим на нескольких примерах, как на основании детального изучения спектра хемилуминесценции удается построить вероятный механизм реакции.

В качестве первого примера возьмем реакцию между газообразным натрием и хлором. Установление механизма этой реакции принадлежит Бейтлеру и Полани ([5]). Согласно этим авторам, реакция $Na + Cl_2$ слагается из следующих элементарных процессов:

$$\left.\begin{array}{l} a)\ Na + Cl_2 = NaCl + Cl, \\ b)\ Cl + Na_2 = NaCl^* + Na, \\ c)\ NaCl^* + Na = NaCl + Na'. \end{array}\right\} \qquad [7]$$

Наличие первого процесса (a) непосредственно доказывается изучением распределения свечения и осадка NaCl вдоль зоны реакции. Изучая реакцию между Na и I_2, аналогичную этой реакции, Бейтлер и Полани ([13]) нашли, что в том случае, когда пары Na и I_2 поступают встречными потоками в реакционный сосуд (см. сноску на стр. 725), явственно различаются две зоны реакции: узкая темная зона со стороны иода, отличающегося большой плотностью осадка

иодистого натрия, и широкая зона, прилегающая к первой со стороны натрия, бедная осадком NaI, но светящаяся ярким желтым светом (*D*-линии). Иллюстрацией сказанному может служит рис. 2, взятый из работы Кондратьева ([6]). Здесь по оси абсцисс отложено расстояние в сантиметрах вдоль оси прибора от точки, отвечающей максимуму желтого свечения Na (стрелка); по оси ординат — относительное распределение осадка NaI. Как видно из рисунка, максимум осадка и максимум свечения смещены друг относительно друга приблизительно на 5,5 *см*. Область максимального осадка соответствует первой, область же максимального свечения — второй из наблюденных Бейтлером и Полани зон. Наличие этих двух зон находит себе объяснение в предложенном Бейтлером и Полани механизме реакции, согласно которому эта реакция, как и реакция $Na + Cl_2$, протекает в 3-й стадии. Стадия *a* имеет место в первой, узкой зоне. Вычисляя из теплот дисоциации молекул NaCl (93,4 *Cal*) и Cl_2 (58,5 *Cal*) тепловой эффект этой реакции (34,9 *Cal*), легко убедиться, что энергия, освобождающаяся при этой реакции, недостаточна для возбуждения свечения натрия[1]).

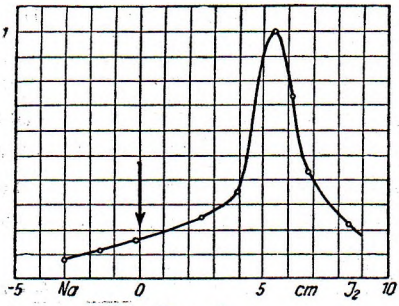

Рис. 2.

Следовательно, реакция (*a*) не может сопровождаться свечением; ее мы и относим в соответствии с этим к темной первой зоне. В противоположность реакции (*a*) во второй стадии реакции (*b*), отличающейся большим тепловым эффектом (>60 *Cal*), возникают богатые энергией частицы, способные к возбуждению атомов натрия. Эту стадию реакции и следующую за ней реакцию (*c*) естественно отнести к яркой широкой зоне. Кроме того появление атомного хлора, как промежуточного продукта, при реакции между

[1]) Энергия возбужденных *D*-линий Na составляет 48 *Cal* на грамм-атом.

хлором и натрием более непосредственно было доказано опытами Богданди и Полани ([17]), обнаружившими атомный хлор химическим путем, примешивая к Na и Cl_2 водород и наблюдая появление HCl, образующегося при реакции атомов хлора с молекулами H_2. Бейтлеру и Полани удалось также показать, что реакция (*a*) идет при каждом столкновении между Na и Cl_2. К установлению процесса (*b*) Бейтлер и Полани пришли, изучая зависимость интенсивности хемилуминесценции (*D*-линии Na) от температуры зоны реакции. Оказалось, что свечение слабеет с повышением температуры. Отсюда можно было заключить, что повышение температуры разрушает те молекулы, присутствие которых необходимо для возбуждения свечения Na. Предположение, что такими молекулами являются молекулы Na_2, подтверждается тем, что теплота диссоциации этих молекул, вычисленная из температурного коэфициента интенсивности свечения Na в этой реакции, близка к теплоте диссоциации молекулы Na_2, известной из спектроскопических данных[1]. Отсутствие образования (или малый выход) молекул NaCl* при столкновениях атомов Na и Cl приводит Бейтлера и Полани к представлению, что процесс

$$AB + C = AC + B. \quad . \quad . \qquad [8]$$

во всех химических реакциях является наиболее частым процессом, идущим при условии его экзотермичности при каждом столкновении реагирующих частиц.

Аналогичные исследования свечения при реакции $Na + HgCl_2$ приводят к установлению механизма этой реакции, сводящегося к последовательности процессов, представленной схемой 6. Отсутствие атомов Cl в зоне реакции [в присутствии водорода не обнаружено HCl[2]] заставляет исключить процесс $HgCl_2 + Na = Hg + NaCl + Cl$[3]), один из двух возмож-

---

[1]) Сообщено М. Полани на заседании Совета Ленинградского Физ.-техн. института.

[2]) Сообщено автору Полани.

[3]) Этот процесс входит в механизм реакции, предложенный Кондратьевым ([10]) и оказавшийся после более детального исследования реакции Бейтлером и Полани ошибочным.

ных процессов, начинающих реакцию. Таким образом процесс 6 *a* оказывается единственно возможным. С другой стороны отсутствие зависимости интенсивности свечения от температуры ([5],[6]), в противоположность реакции $Na + Cl_2$, непосредственно приводит к процессу 6 *b*, следующему схеме [8].

Рассмотрим еще реакцию между натрием и $SnCl_4$, которая при условии избытка $SnCl_4$ идет до восстановления $SnCl_4$ в $SnCl_2$. Выше нами уже приводился тот элементарный процесс, который обусловливает свечение при этой реакции. Мы отмечали также, что этот процесс является неотъемлемой частью реакции. Здесь мы приведем основания, позволяющие считать этот процесс более или менее вероятным. Первой стадией реакции несомненно является реакция $SnCl_4 + Na = SnCl_3 + NaCl$. Из энергии образования молекулы NaCl из атомов Na и Cl, равной 93 *Cal*, следует, что для отщепления одного атома хлора от молекулы $SnCl_4$ необходима энергия, верхний предел которой равен 93 *Cal*. Предполагая, что эта энергия равняется приблизительно 93 *Cal*, мы можем из теплоты реакции $SnCl_2 + 2Cl = SnCl_4$, равной 116 *Cal*, вычислить энергию, необходимую для отщепления атома хлора от молекулы $SnCl_3$. В самом деле, суммируя равенства:

$$
\begin{array}{rl}
+ & SnCl_2 + 2Cl = SnCl_4 \qquad\qquad + 116 \\
 & \qquad\quad SnCl_4 = SnCl_3 + Cl - \ 93 \\
\hline
 & SnCl_2 + \ \ Cl = SnCl_3 \qquad\quad + \ 23
\end{array}
$$

мы находим для искомой энергии величину 23 *Cal*[1]).

Отсюда для энергии, освобождающейся в результате процесса [3], из следующих равенств:

$$
\begin{array}{rl}
+ & SnCl_3 + Cl = SnCl_4 \qquad\qquad + 93 \\
 & \qquad\quad SnCl_3 = SnCl_2 + \quad Cl - 23 \\
\hline
 & \qquad\quad 2SnCl_3 = SnCl_4 + SnCl_2 + 70
\end{array}
\qquad [3]
$$

---

[1]) Из того обстоятельства, что $SnCl_4$ и $SnCl_2$ существуют друг подле друга, следует, что четвертый атом хлора в молекуле $SnCl_4$ должен быть связан прочнее третьего атома в молекуле $SnCl_3$. Как мы видим, это находится в согласии с нашим подсчетом.

получаем величину 70 *Cal.* С другой стороны, исследование спектра хемилуминесценции, относящегося к этой реакции, показывает, что граница спектра со стороны коротких длин волн как раз соответствует энергии в 70 *Cal.* Отсюда можно заключить, что наше предположение об энергии, необходимой для отщепления атома хлора от молекулы $SnCl_4$ не является фантастичным. Тем самым механизм интересующей нас реакции сводится к следующей схеме, которая была предложена Полани и Шей ([6]), пришедшим к ней в результате приведенных выше выкладок:

$$\left.\begin{array}{ll} a) & Na + SnCl_4 = NaCl_3 + SnCl_3 \\ b) & 2SnCl_3 = SnCl_4 + SnCl_2 + h\nu, \end{array}\right\} \qquad [9]$$

Здесь необходимо также отметить, что существенным доводом в пользу реальности процесса [3] — [9*b*] является сплошной характер спектра хемилуминесценции. Это показывает, что наблюдаемый здесь спектр не связан с какой-либо определенной молекулой, а вызван некоторым химическим процессом, который в данном случае с большой долей вероятности можно отождествить с процессом [3].

Вычисление теплот реакции из спектров хемилуминесценции.

Из последнего примера мы видели, насколько важно при исследовании механизма реакций методом хемилуминесценции знание теплот реакций, в частности в этом примере теплоты реакций $SnCl_3 + Cl = SnCl_4$. К несчастью обычные методы определения теплот реакций оказываются негодными в тех как раз наиболее интересных случаях, когда в уравнение реакции входит промежуточное, неуловимое обычными химическими средствами соединение. Неизвестная теплота реакции, как это имеет место в рассмотренном только что примере, оставляет долю сомнения в правильности механизма реакции [9].

Однако можно попытаться подойти к вопросу с другой стороны, именно, исследуя спектр хемилуминесценции, можно попытаться определить тепловой эффект того процесса, *который является* причиной наблюдаемого свечения,

конечно при условии, если механизм реакции известен. Нужно сказать, что исследование спектров хемилуминесценции с этой точки зрения находится в самом зачаточном состоянии. Основное затруднение, делающее такого рода исследования далеко не всегда возможными, заключается здесь в нашем незнании законов, которым следуют процессы, связанные с обменом энергией между взаимодействующими молекулами. Однако в некоторых, наиболее простых случаях, попытки определения теплот реакций из спектров хемилуминесценции оказываются небезуспешными. Так, если признать механизм реакции [9] соответствующим действительности, то неизвестные теплоты реакций, вычисленные в конце концов из границы спектра хемилуминесценции, отвечающей максимальной энергии, освобождающейся в результате реакции, нужно считать более или менее близкими к истине. Другим, может быть, более удачным примером является определение теплоты диссоциации водорода. Как показали Бонгеффер ([11]) и Молер ([18]), активный водород непосредственно возбуждает *D*-линии Na (энергия возбуждения 48 *Cal*) и полосы OH (энергия возбуждения 93 *Cal*), между тем как линия ртути 2537° A (энергия возбуждения 112 *Cal*) всегда появляется вместе с полосами гидрида HgH, который образуется только при гетерогенной реакции на поверхности жидкой Hg. Таким образом механизм возбуждения Hg должен быть отличным от механизма возбуждения Na и OH. Если (как это общепринято) считать, что механизм возбуждения газовых молекул активным водородом заключается в тройном ударе (см. схему [5]), то нужно заключить, что возбуждение атома Hg путем тройного удара невозможно, т. е. что энергия образования молекулы H_2 из атомов H недостаточна для возбуждения Hg. Отсюда для теплоты диссоциации водорода получается как верхний предел 112 *Cal* и как нижний — 93 *Cal*, как известно, истинная величина теплоты диссоциации равна 100 *Cal*. Аналогичные исследования свечения, вызываемого активным азотом, который предположительно является атомным азотом, дают в качестве нижней границы теплоты диссоциации молекулы N_2 число 230 *Cal*, в то время как истинная

величина равна 262 *Cal*. Мы видим таким образом, что данные о хемилуминесценеции позволяют не только установить порядок величины неизвестных теплот реакций, но дают также и более или менее близкие к истинным численные значения этих величин. Несомненно, что дальнейшие исследования в этом направлении дадут богатый материал, который пополнит запас наших все еще скудных сведений об энергетике молекул.

Литература.

1) А. Рабинович „Успехи физических наук". *4*, 315, 1925.
2) H. Kautsky und H. Zocher. Z. f. Phys. *9*, 267, 1922.
3) H. Fränz und H. Kallmann. Naturwiss. *13*, 441, 1925.
4) F. Haber und W. Zisch. Z. f. Phys. *9*, 302, 1922.
5) H. Beutler und M. Polanyi. Z. f. Phys. *47*, 379, 1928.
6) V. Kondratjew. Z. f. Phys. *48*, 310, 1928.
7) V. Kondratjew und A. Leipunsky. Z. f. Phys. *50*, 366, 1928.
8) Weiser. Journ. Phys. Chem. *22*, 439, 480, 576, 1918.
9) M. Polanyi und G. Schay. Z. f. Phys. *47*, 814, 1928.
10) V. Kondratjew. Z. f. Phys. *45*, 67, 1927.
11) K. Bonhoeffer. Erg. d. ex. Naturwiss. *6*, 201, 1927. См. также „Успехи физических наук", 8, 1928.
12) M. Polyakoff. Naturwiss. *15*, 0, 1927.
13) H. Beutler und M. Polanyi. Naturwiss. *13*, 711, 1925.
14) H. Beutler, St. Bogdandy und M. Polanyi. Naturwiss. *14*, 164, 1926.
15) K. Ljalikov und A. Terenin. Z. f. Phys. *40*, 107, 1926.
16) V. Kondratjew. Nature. *121*, 521, 1928.
17) St. Bogdandy und M. Polanyi. Z. f. Elektrochem. *33*, 554, 1927.
18) F. Mohler. Phys. Rev. *29*, 419, 1927.