

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В СОВРЕМЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

С. З. Рогинский, Ленинград

Классическое учение о скоростях химических реакций, созданное трудами физико-химиков второй половины XIX в., не выделяло мономолекулярных реакций из общего круга кинетических задач в качестве особого объекта исследования. Процессы этого типа привлекли внимание исследователей только в 20-х годах текущего столетия в связи с дискуссией, возникшей вокруг радиационной теории химических процессов, и после этого больше не сходили с авансены, сделавшись к настоящему времени одной из основных проблем кинетики. Серьезные успехи, достигнутые в этой области за последние годы, плохо известны широким кругам советских химиков и физиков, так же как и ряд возникших в связи с этим новых проблем и задач, что вполне естественно, так как обзорные статьи по этому вопросу пока совершенно отсутствуют, а число оригинальных советских работ по мономолекулярным реакциям весьма невелико. Поэтому изложению современного состояния вопроса я предпозволю небольшое введение, рисующее проблему в ее последовательном развитии.

§ 1. ЗАТРУДНЕНИЯ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Основными устоями классической химической кинетики являются закон действия масс, кинетическое и термодинамическое истолкование которого не встречает никаких за-

труднений, и учение Аррениуса о критическом инкременте энергии, или, как сейчас принято говорить, об энергии активации, представляющее изящное истолкование экспоненциального возрастания констант скоростей реакции с температурой и не имевшее долгое время строго обоснования. Обычное физическое объяснение уравнения Аррениуса

$$K = B \cdot e^{-E/RT} \quad (1)$$

сводится, как известно, к предположению о непосредственной связи между температурной зависимостью константы скорости и больцмановским распределением энергии, приводящим также к экспоненциальному нарастанию вероятности нахождения в системе молекул с энергией, превышающей некоторую критическую величину, большую по сравнению с kT . Эти два представления естественно и просто приводят к уравнениям скорости реакций второго и высшего порядка, но применение их к мономолекулярным реакциям наталкивается на принципиальные затруднения, смысл которых ясен из сопоставления ур-ния (2), дающего выражение для числа столкновений в газе Z как функции концентрации, с уравнением константы мономолекулярных реакций (3):

$$Z = \sqrt{2\pi} \cdot \sigma^2 \cdot n^2 \cdot e^{-E/RT} \quad (2)$$

$$-\frac{dn}{dt} = K(n_{\text{нач}} - n_{\text{пр}}) \quad (3)$$

где σ — эффективный радиус; u — средняя скорость молекул при данной температуре T ; n — число молекул в 1 см^3 ; E — теплота активации, $(n_{\text{нач}} - n_{\text{пр}})$ — концентрация разлагающегося вещества к моменту t . Из сравнения этих формул видно, что в то время как скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации, число столкновений пропорционально квадрату концентрации.

Поэтому мономолекулярные реакции в рамках обычной кинетики всегда оставались совершенно формальной категорией процессов, для которых по тем или другим причинам влияние столкновений молекул реагирующего вещества

(веществ) между собой или с молекулами катализатора на скорость является по тем или другим причинам замаскированным, вследствие чего и получается наблюдаемая кинетическая картина. Ясно, что с этой точки зрения все мономолекулярные процессы нужно рассматривать как процессы, по физической своей сущности бимолекулярные. С таким представлением хорошо согласовался имевшийся в то время опытный материал по скоростям химических реакций, собранный преимущественно в сравнительно сложных системах, главным образом в растворах, и не случайно классическим школьным примером мономолекулярных реакций сделался гидролиз сахара — процесс, для которого уже по стехиометрии, кроме определяющего порядок реакций компонента, необходимо присутствие воды и в обычных условиях также катализатора. Ввиду практического постоянства концентраций двух последних компонентов в условиях обычных опытов их можно ввести в константу скорости, что и объясняет наблюдаемый порядок. В других случаях, например при разложении фосфористого водорода, мономолекулярность наблюдалась при заведомо гетерогенной автокаталитической реакции и объяснялась практическим постоянством величины катализирующей поверхности (в условиях опытов работа ведётся на участке изотермы адсорбции, подчиняющемся закону Анри). Все это вызывало весьма осторожное отношение к мономолекулярным реакциям, и, несмотря на то, что ряд процессов в растворах, в мономолекулярности которых сейчас нет сомнения, известен уже давно (табл. в ст. Христиансена и Крамерса¹), большинство кинетиков до очень недавнего времени не верило в возможность газовых существенно мономолекулярных реакций и относилось с законным недоверием к уже известным процессам, не подвергая их систематическому изучению (работы Гальбана и Фройндлиха² не случайно не вызвали достаточного отклика). Еще в 20-х годах приходилось доказывать самую возможность существования истинных монореакций³. Поэтому первый тщательно изученный гомогенный мономолекулярный процесс в газовой фазе, обнаруженный в 1921 г. Даниэльсом и Джон-

с оном в распаде пятиоксида азота⁴, не мог не привлечь к себе внимания, выразившегося вначале главным образом в упорном оспаривании правильности полученных данных⁵ и вызвавшего длинную серию дальнейших экспериментальных работ⁶. Исследование разложения пятиоксида азота сыграло в разработке интересующей нас проблемы примерно такую же роль, как фотолиз смеси хлора с водородом в фотохимии, поэтому мы остановимся несколько подробнее на этом процессе для ознакомления с типическими особенностями интересующей нас группы реакций.

Уже Дамиэльс и Джонсон исследовали распад пятиоксида азота в интервале давлений от 600 до 5 мм и не наблюдали при этом сколько-нибудь заметных изменений константы скорости $K_{\text{мон}}$ при переходе к низким давлениям. При этом реакция совершенно гомогенна, так как очень значительное изменение поверхности сосуда или, напротив, полное обеспыливание не оказывает на скорость никакого влияния⁷. Позже, в связи с дискуссией о механизме процесса и проверкой линдемановской теории мономолекулярных реакций (§ 3), область изученных давлений была значительно расширена в сторону малых давлений, причем определения K были продолжены до давлений в 0,001 мм. Оказалось, что вплоть до 0,06 мм не наблюдается сколько-нибудь заметного уменьшения константы, но ниже 0,06 она начинает падать и в конце-концов переходит в бимолекулярную. При $p = 0,003$ мм значение K составляет уже только 50% нормальной величины. Таким образом мы имеем две области: очень широкий интервал, пограничные условия которого относятся друг к другу по крайней мере как 10^5 и единице* и в котором K не меняет своей величины, и область низких давлений, в которых K является некоторой функцией давления. Незначительное влияние оказывает на константу растворение пятиоксида в большинстве индифферентных растворителей⁸ или добавление к газооб-

* Это отношение нужно увеличить по крайней мере еще в 10 раз, если учесть высокую концентрацию N_2O_5 в растворах в опытах Льюэка, Айриша и Даниельса.

разной пятиокиси больших количеств различных не реагирующих с нею газов⁹. Как видно из приведенной ниже таблицы, в восьми различных растворителях значение k для эквимолекулярных растворов колеблется в узких пределах, хотя измерения проведены в растворителях с сильно различными физическими константами. Основные данные таблицы взяты из работы Айринга и Даниэльса⁸. Данные Гибена⁸, расширяющие круг изученных растворителей, не учтены как полуколичественные.

Некоторое, но в общем незначительное влияние на k оказывает повышение концентрации раствора. При переходе от нормальных к насыщенным растворам константа возрастает едва на 10%. Из всех исследованных растворителей только в концентрированной азотной кислоте k значительно, почти в 25 раз меньше нормального¹⁰, но и теплота активации в этом случае значительно выше нормы. Аналогичное наблюдение имеется и для других мономолекулярных реакций (например для диссоциации триэтилсульфонбромида¹¹; изомеризации пинена¹² и т. д.).

Такая исключительная нечувствительность к изменению среды находится в поразительном противоречии с общеизвестным сильным влиянием растворителя на скорости большинства химических реакций*. В частности нет никаких указаний на соблюдение известной эмпирической закономерности Вальдена, связывающей константы скорости реакций в разных растворителях с диэлектрической постоянной растворителя. Существенное повышение устойчивости пятиокиси (и резкое уменьшение K) имеет место только при переходе к твердой фазе, что, как уже указывалось некоторыми авторами¹⁰, повидимому, связано с высокой теплотой испарения, которая в том или ином виде должна входить в теплоту активации. Температурная зависимость константы скорости пятиокиси азота совершенно нормальна, и теплота активации подсчитывается равной 24 700 кал. Как легко видеть из табл. I, для реакций в растворах теплота

* Совсем недавно Гиншельвуд показал, что некоторые реакции с довольно сложной кинетикой, как например распад Cl_2O , также весьма мало чувствительны к растворителю.

ТАБЛИЦА I

Константы скорости и теплота активации разложения эквимолекулярных растворов пятиоксида азота в разных растворителях

Растворитель	$K \cdot 10^4$						Теплота активации
	15°	20°	25°	35°	40°	45°	
Четырехокись азота.	0,159	0,344	—	—	—	—	25 000
Этилиденхлорид.	—	0,322	—	2,54	(4,22)	(7,26)	24 900
Хлороформ.	—	0,274	0,554	—	(3,78)	(7,05)	24 600
Хлористый этил.	—	0,238	0,479	—	(3,70)	(6,21)	—
Четыреххлористый углерод.	—	—	—	—	—	—	24 400
Пятихлористый этан.	—	0,235	0,469	—	(3,62)	(6,29)	24 200
Бром.	—	0,220	0,430	—	(3,26)	(6,02)	25 000
Нитрометан.	0,114	0,215	—	—	—	—	24 000
Газообразная пятиокись.	0,0747	—	—	—	(2,14)	(4,33)	24 500
Четыреххлористый углерод насыщенный раствор.	0,079	0,165	—	0,808	(2,52)	—	24 700
Нитрометан, насыщенный р.	0,183	—	—	—	—	—	—
Пропиленхлорид.	0,135	—	—	—	—	—	—
Азотная кислота.	—	—	—	0,220	—	—	27 600
Газообразная пятиокись при низких давлениях.	—	0,0238	—	—	—	0,197	28 300
	—	—	—	0,10	—	—	—

реакции в среднем равна 25 000 кал. Из прочих свойств реакций, отметим еще малую фотохимическую чувствительность в очень широком спектральном интервале и отсутствие каких-либо указаний на каталитическое разложение на стенках. Все эти особенности в большей или меньшей мере выражены и в других мономолекулярных реакциях. Отметим еще расхождение кинетики со стехиометрическим уравнением $2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$, предполагающим бимолекулярность; это расхождение может быть устранено, если предположить, что пятиокись распадается первоначально на кислород и смесь низших окислов и четырехокись является уже вторичным продуктом реакции низших окислов с пятиокисью. Если это верно, то реакция резко эндотермична ($-Q =$ около 23 000 кал), что представляет довольно редкий случай для мономолекулярных процессов.

§ 2. РАДИАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ МОНОРЕАКЦИЙ

В развитии учения о мономолекулярных реакциях большое значение сыграла так наз. радиационная теория химических реакций, предложенная в свое время Перреном и Люисом и сыгравшая существенную роль в формировании современных представлений о механизме химических реакций. В противоположность обычной концепции, принимавшей момент столкновения двух молекул за основной этап каждой химической реакции, радиационная теория не придавала столкновениям сколько-нибудь существенного значения, считая все химические превращения явными или замаскированными фотохимическими, причем отличие обычных фотохимических реакций от термических по этой концепции заключается только в действующей области спектра в первом случае это видимые и ультрафиолетовые лучи, во втором—инфракрасные излучения. Передача отдельной молекуле энергии, нужной для реакции (активация молекулы), в обоих случаях происходит радиационным путем, и самая активация в термических реакциях является следствием возбуждения, связанного с поглощением кванта излучения, находящегося в температурном равновесии со стенками сосуда. Закон изменения распределения энергии в этом излучении дается формулой Планка:

$$U_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (4)$$

Легко видеть, что плотность радиации U_ν в некоторой спектральной области $\nu, \nu + \Delta\nu$, соответствующей теплоте активации $E = h\nu \cdot N$, будет экспоненциально расти с температурой, так как при $h\nu \gg kT$, и уравнение (4) переходит в

$$8\pi h \frac{\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

т. е. будет давать ту же экспоненциальную зависимость, что и скорость химических реакций и независимость константы

скорости от давления, считавшейся в то время справедливой при любых давлениях. Путем более или менее спекулятивных построений можно было пытаться свести к радиационным схемам также изменение скорости реакций с изменением растворителя (плотность радиации растет с показателем преломления) и ряд других явлений. Не было недостатка также в попытках радиационного истолкования каталитического действия твердых поверхностей и т. д. Особенно заманчивым представлялось применение радиационной схемы к случаям мономолекулярных реакций, так как наиболее характерная их особенность — независимость скорости разложения от числа столкновений — получала очень простое и изящное качественное истолкование и приобретала абсолютный характер (как указывалось выше, в действительности k постоянна только в определенном интервале давления). Еще в 1920 г. Линдеман указал на противоречащую радиационной теории нечувствительность ряда химических реакций к солнечному свету, где плотность инфракрасной радиации соответствующих частот примерно в 10^{12} раз больше, чем в излучении черного тела при 300°K , которые в ряде случаев должны быть эффективными по этой теории. В некоторых случаях разлагающееся соединение вообще не обладает поглощением в соответствующей спектральной области. На вторую трудность указал Лэнгмюр¹⁵, отметивший, что во многих случаях нет оснований предполагать наличие плотностей радиации, достаточных для объяснения наблюдаемых скоростей. Этот вопрос был детально исследован рядом авторов¹⁶, главным образом на примере разложения пятиоксида азота. Если при данной температуре плотность радиации \dot{c}

$$h\nu = \frac{E}{N} = U_\nu,$$

где N — число Авогадро, то вытекающее из радиационной теории k может быть подсчитано примерно. Уже первые подсчеты этого типа, сделанные В. Мак Льюисом из числа столкновений молекул с квантами потока лучистой энергии данной плотности U_ν , дали весьма неудовлетворительные результаты. Подсчитанная константа скорости

оказывается примерно в 10^6 раз меньше наблюдаемой на опыте.

Не было недостатка в попытках преодолеть это расхождение в рамках радиационной теории путем тех или иных дополнительных допущений о характере поглощения, о цепях или о фотохимической чувствительности пятиоксида к более широкой спектральной области¹⁷. Однако все эти построения не смогли привести теорию к удовлетворительному схождению с опытом. Окончательный и общий отказ от нее последовал после опытов с исследованиями прямого действия инфракрасной радиации на реакцию. Я ограничусь здесь упоминанием изящных работ Майера и Райса, Эри (Urey), Уошберна (Washburn)¹⁸, пропуская хорошо центрированный диафрагмами молекулярный пучок пятиоксида по оси горячей печи. Таким образом достигалось интенсивное облучение без возможности активации при ударе о поверхность. Несмотря на то, что плотность радиации в этих условиях в 10^{10} — 10^{11} превышает таковую же при низких температурах, нельзя было обнаружить сколько-нибудь заметного усиления реакции. Эта и ряд сходных работ привели к окончательному отказу от радиационной теории. Единственным положительным результатом тянувшейся несколько лет дискуссии явилось окончательное установление положения об активации столкновениями и некоторое расширение круга изученных газовых мономолекулярных реакций. Значительно более существенные результаты принесла другая схема, предложенная еще в 1922 г. Линдеманом, но развитая и сделавшаяся общепринятой значительно позже.

§ 3. Линдемановская концепция

Линдеман первый указал¹⁹, что противоречие между квадратичной зависимостью числа столкновений от концентрации и линейной зависимости скорости монореакции исчезает, если допустить, что процент химического использования активирующих столкновений очень невелик и что следовательно, несмотря на реакцию, в системе должна со-

храняться соответствующая термодинамическому равновесию концентрация активных молекул. Это представление дает возможность не только качественно объяснить мономолекулярность, но и предсказать некоторые новые особенности этого типа реакции, в частности обязательный переход к бимолекулярности при достаточно низких давлениях, когда основная предпосылка теории больше не может выполняться. Статистическая механика дает следующее выражение для вероятности нахождения в системе молекулы с внутренней энергией, превышающей некоторую критическую величину:

$$W = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{E_0}{kT}\right)^{\frac{n}{2}-1} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}},$$

где Γ — знак гаммафункции, а n — число квадратичных членов, из коих складывается $E > E_0$ в молекуле. Для малых молекул первые два множителя имеют небольшое значение, но для больших n величина этого произведения делается достаточно внушительной. В состоянии равновесия число активизирующих столкновений должно быть равно числу дезактивирующих, очевидно, что общее число столкновений с участием активных молекул в единицу времени в единице объема всегда равняется aN^2W , где a — константа Больцмана:

$$a = 4\sigma^2 \sqrt{\pi k \frac{T}{m}}$$

и N — концентрация молекул при распределении. Очевидно, что aNW — это скорость активации при малых давлениях и скорость дезактивации при высоких p .

Дезактивация в объеме возможна двумя путями: первый путь — дезактивация при столкновении с новой холодной молекулой, второй — химическое превращение с образованием нового химического индивидуума. Если в реагирующей системе концентрация активных молекул равна y , то скорость дезактивации будет $a \cdot y \cdot N$. Число химически превращающихся молекул зависит от концентрации активных

молекул и от некоторой постоянной b . Очевидно, всегда справедливо равенство:

$$\begin{aligned} aN^2W &= ayN + yb, \\ Z &= Z_1 + Z_2, \end{aligned} \quad (6)$$

откуда

$$y = \frac{aN^2W}{aN + b}, \quad (7)$$

и константа скорости K_M в общем случае напишется:

$$K_M = b \cdot y / N = \frac{aN^2W}{aN + b} \cdot b. \quad (8)$$

При достаточно больших p (а значит и n) получаем уравнение (9) мономолекулярных реакций

$$K_M = K_\infty = \frac{aN^2W}{aN} \cdot b = NWb. \quad (9)$$

Как легко видеть из уравнений (8) и (9),

$$K = \frac{K_\infty \cdot aN}{N + \frac{K_\infty}{aW}} = \frac{K_\infty p}{p + K_\infty \cdot \frac{kT}{aW}}, \quad (10)$$

где p — давление, а k — газовая постоянная ($p = kTn$).

Это уравнение удобнее привести к следующему виду:

$$\frac{1}{K} = c + \frac{b}{p},$$

где

$$c = \frac{1}{K_\infty} \quad \text{и} \quad b = \frac{kT}{aW}. \quad (11)$$

Подставляя выражение для W для молекулы с n квадратичными членами, получаем выражение для b в развернутом виде (19):

$$b = \frac{V \bar{m} (kT)^{\frac{n-1}{2}} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{4\sqrt{\pi} \sigma^2 E_0^{\frac{n-2}{2}}}. \quad (12)$$

Отметим еще предположение, сделанное нами в скрытой форме при выводе ур-ний (10)—(12) о равной вероятности химического превращения активных молекул с разными $E > E_0$. Из ур-ния (12) очевидно, что в случае больших мо-

лекул теплоты активации E_0 , подсчитанные из термических коэффициентов скоростей, дают не критическую энергию, а эту величину, уменьшенную на некоторое кратное от kT . Иными словами, кинетически мы всегда измеряем не самое E_0 , а только избыток E_0 над средним для данной температуры содержанием энергии молекулы:

$$\frac{d \log K_{\infty}}{dT} = \frac{d \log W}{dT} = \frac{E_0 - \frac{n-2}{2} kT}{kT^2}$$

Если число квадратичных членов велико, поправка эта может быть весьма ощутима. Из ур-ний (10) и (11) очевидно, что мономолекулярность может иметь место только при достаточно больших давлениях, когда вторым членом можно пренебречь и

$$K = K_{\infty} = \frac{1}{c} = \text{const},$$

и что следовательно для каждой реакции должно существовать некоторое минимальное давление, ниже которого начинается отклонение от мономолекулярности, и что наконец при достаточно малых давлениях каждая монореакция должна переходить в бимолекулярную. Это соответствует в ур-нии (6) условиям, когда Z_2 делается большим, чем Z_1 , мономолекулярность соответствует условию $Z_1 \gg Z_2$, и переходная область — равенству обоих членов по порядку величины. Этот основной вывод теории Линдемана подтвердился для всех без исключения сколько-нибудь подробно изученных мономолекулярных реакций. Долгое время общую закономерность нарушала пятиокись азота, для которой минимальное давление особенно мало, но и для нее Тольман и Рамспергер⁶ и Шумахер⁶ смогли доказать уменьшение константы при давлениях ниже сотой миллиметра.

Из схемы Линдемана естественно вытекает также возможность восстановления мономолекулярности и нормальной величины константы скорости прибавлением достаточной концентрации индифферентных газов, поскольку переход к бимолекулярности при низких давлениях опре-

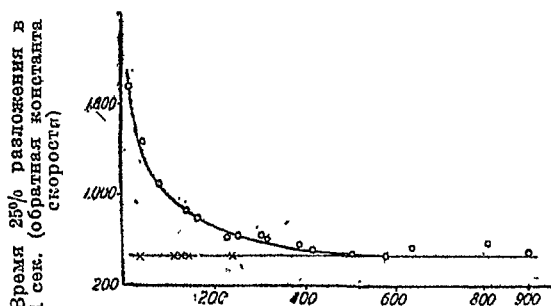
деляется только недостаточностью числа дезактивирующих столкновений, которыми могут быть столкновения не только со своими, но и с чужими молекулами.

Это явление, предсказанное теорией, было действительно найдено впервые Гиншельвудом²³, наблюдавшим восстановление нормальной постоянной скорости при прибавлении различных

посторонних газов к изученным им органическим веществам, и позже был подтвержден рядом других авторов. Прибавляя достаточно большое количество постороннего газа, удается при малых парциальных давлениях разлагающегося

вещества, лежащих значительно ниже минимального давления, получать скорости, соответствующие K_{∞} . При этом различные газы действуют неодинаково сильно, например на K метилового эфира, по данным Гиншельвуда, водород действует сильнее других газов и почти так же сильно, как соответствующее повышение концентрации самого эфира. Остальные газы He, N₂, CO, CO₂ не оказывают значительного действия на k . Эти соотношения связаны с условиями обмена энергией между молекулами разлагающегося вещества и молекулами добавки, поэтому естественно ожидать значительной специфичности. Это имеет место в действительности: так, если для разложения эфира на первом месте стоит водород, то при разложении хлористого нитрозила водород не выделяется более из числа других газов и наиболее сильно действует смесь хлора и двуокиси азота; для закиси азота сильно действует добавка гелия и т. д.

Очень существенно, что в полном согласии с теорией индифферентные примеси могут значительно влиять на K



Начальное давление метилового эфира в мм рт.ст.

Рис. 1. Кружки — значения t для эфира без добавок, кресты — то же, с добавками больших количеств водорода.

ТАБЛИЦА II

Время 25% разложения диметилового эфира при разных давлениях и с добавкою водорода. $T = 504^{\circ}\text{C}$.

I	II	III	I	II	I.I
Начальное давление эфира в мм	Начальное давление H_2 в мм	Время 25% расхода	Начальное давление эфира в мм	Начальное давление H_2 в мм	Время 25% разложения
28	0,0	33 м.	422	0	8 м. 23 с.
58	0,0	25 "	509	0	7 " 45 "
91	0,0	19 "	586	0	8 " 04 "
150	0,0	15 "	894	0	8 " 1. "
241	0,0	11 " 07с.	150	0	15 " — "
312	0,0	11 " 05"	150	200	11 " 05 "
394	0,0	9 " 50"	150	300	8 " 43 "
			150	400	7 " 41 "
			150	600	7 " 55 "

только при малых давлениях; их влияние совершенно отсутствует в мономолекулярной области, и за исключением примеров явного катализа никогда не наблюдалось повышения константы скорости добавками выше K_{∞} . В ряде случаев для небольших молекул вполне подтвердилось уравнение (11). Так для закиси азота, как показали Ф о л ь м е р и Н а г а с а к и ²⁴,

$$\frac{1}{K} = 10,5 + \frac{3,55 \cdot 10^3}{p},$$

где p — давление N_2O в мм Hg; для нитрозилхлорида при $T = 130^{\circ}\text{C}$, как легко подсчитать из данных Ш у м а х е р а,

$$\frac{1}{K} = 19,5 \cdot \frac{5160}{p},$$

при $T = 100^{\circ}\text{C}$,

$$\frac{1}{K} = 59 + \frac{87000}{p}.$$

Правильность предложенной схемы можно проверить ²⁵ и другим путем. Нагасаки сделал попытку использовать ту же формулу для учета влияния индифферентных газов на константу скорости путем весьма простых преобразований, учитывая возможность дезактивации не только путем

столкновения с холодными молекулами разлагающего вещества, но и с молекулами добавок. Характеризуя эффективность каждого типа столкновений некоторым эмпирическим коэффициентом x , Нагасаки получил следующую формулу для K :

$$\frac{1}{K} = c + \frac{b'}{p + x'p' + x''p'' + \dots}$$

где x' , x'' и p' , p'' суть соответственно специфические коэффициенты и парциальные давления добавок. Отсюда, зная значение константы скорости при разном составе газа из опытов с различными добавками, можно определить k .

ТАБЛИЦА III

Значения x различных газов при разложении закиси азота, по Нагасаки

Добавленный газ	x
Кислород	0,21
Азот	0,26
Воздух	0,25
Углекислый газ	1,2
Гелий	1,0

$$x_1 = \frac{A_1}{A} = \frac{D'}{D},$$

где A и A' , D и D' — коэффициенты, характеризующие вероятность активации (A) и дезактивации (D) для разлагающегося газа и примеси. Ур-ние (15) выведено из очевидного равенства для активационного равновесия:

$$Ac^2 + A_1c_1c + \dots + A_n c_n c = Dcc' + D_1c_1c' + \dots + D_n c_n c' + \frac{C'}{t}$$

Правильность схемы, предложенной Линдемано, можно проверить и другим путем, сравнив скорость активации, подсчитанной по числу столкновений особых молекул, с наблюдаемой скоростью реакций. Как мы уже говорили, проверка дает вполне удовлетворительные результаты только в том случае, если допустить, что общая энергия E активной молекулы складывается из n частей, где n — число входящих в выражения внутренней энергии молекулы квадратичных членов, могущее, вообще говоря, не быть непо-

средственно связанным с ее теплоемкостью*. Если не сделать этого предположения и пользоваться первоначальной формулой Аррениуса, применявшейся при подсчете количества активирующих молекул для простых бимолекулярных реакций, максимальная возможная скорость окажется значительно — в 10^4 — 10^6 раз меньше скорости реакций. Поэтому предположение об использовании энергии большого числа связей составляет неотъемлемую часть концепции Линдемана в ее современной форме. Любопытно отметить, что эта весьма простая, но существенная поправка к первоначальной схеме Линдемана была найдена очень поздно²⁸. Выше были приведены выражения для вероятности активирования молекулы. Их можно применить для подсчета числа учитываемых квадратичных членов, но для этого кроме основной формулы, заключающей по меньшей мере два неизвестных Z и n (можно считать, хотя и с небольшою точностью, известным), нужны дополнительные данные. Обычно при подсчете, исходя из основного постулата линдемановской схемы, допускают, что при p чуть ниже минимального Z , Z_1 и Z_2 одного порядка. Далее в выражении для Z_1 подбирают n , приводящее к правильному значению абсолютной величины константы скорости. При всей упрощенности такого подсчета он дает все же примерные значения для n разных реакций.

Результаты нескольких подсчетов по этой формуле использованы в табл. IV.

Как мы уже указывали выше, уравнение (11) дает хорошие результаты только для относительно малых молекул; при переходе к большим вместо ожидаемой линейной связи $\frac{1}{K}$ с обратным давлением $\frac{1}{p}$, получаются более или менее сложные кривые (рис. 2). Поскольку основные предпосылки концепции Линдемана экспериментально прекрасно обоснованы, остается предположить, что частная форма вывода, примененная выше, недостаточно удачна,

* Так как здесь существенно не просто общее содержание колебательной и вращательной энергии, но могущая быть использованной при активации часть.

ТАБЛИЦА IV

Постоянные некоторых газовых мономолекулярных реакций

Вещество	ρ с.м	$T^{\circ}C$	B	$\log_{10}B_2$	E	E	n
Азосоединения							
$CH_3N_2CH_3$	0,026—70,8	570° K 278—327	10^{16}	10,12	51 200	64 300	25
$CH_3N_2C_2H_7$	0,0053—13,1	570° K 250—332	$2,8 \cdot 10^{13}$	8,88	47 480	65 150	33
$C_3H_7N_2C_3H_7$	0,025—4,60	540° K 250—290	$5,6 \cdot 10^{13}$	7,20	40 900	62 000?	41?
$CH_3N_2(NCH_3)$	0,019—8,0	490° K 200—230	$4 \cdot 10^{11}$	8,08	33 800	40 600	15?
Эфиры							
CH_3OCH_3	3,0—90,0	800° K 422—552	$1,5 \cdot 10^{13}$	9,4	58 500		12
$C_2H_5OC_2H_5$	2,5—50	800° K 426—588	$3,1 \cdot 10^{11}$	9,2	53 000		7
$CH_3OC_2H_5$	2,6—54,0	700° K 386—460	$9,2 \cdot 10^{11}$	8,7	47 000		9
$CH_3OC_3H_7$	2,2—33,6	700° K 400—450	$2,2 \cdot 10^{12}$	8,3	49 000		12
C_2H_5CHO	2,0—40,0	450—600°	$1,4 \cdot 10^{13}$		54 000		11
$C_{10}H_{16}$ pinene	17,0—116,0	184—237	$5,4 \cdot 10^{14}$		43 700		>20
CH_2OCH_2	2,4—90,5	378—445	10^{12}		52 000		>14
N_2O_5	0,0002—70,0	0—65	$4,5 \cdot 10^{13}$		24 700		30
N_2O	8,1—800	560—667	$4 \cdot 10^9$		53 000		2
NO_2Cl		100—150	$10^{11} (2 \cdot 10^6)$		20 500(13 400)		
CH_3COCH_2			$1,5 \cdot 10^{15}$		63 500		

Ученые филиппинского науч. т. XI, вып. 6.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ 821

и попытаться заменить ее иной. Действительно эти затруднения могут быть устранены, если, сохранив основные представления концепции Линдемана, предполо-

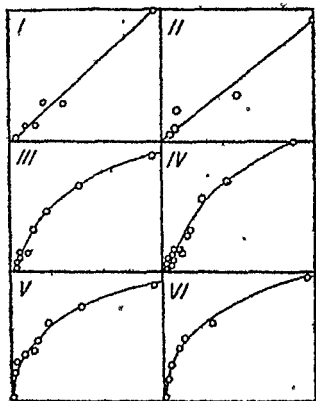


Рис. 2. $1/k$ как функция $1/p$ для: пропионового альдегида (I) 849° , диэтилового эфира (II) 788° , пропионового альдегида (III) 796° , диметилового эфира (IV), азометана (V) 603° , азометана (VI) 563° (по Касселю).

жить, что вероятность превращения активной молекулы различна при равных E и что для реакции нужна концентрация всей энергии E по небольшому числу степеней свободы. Такие подсчеты при разных специальных предположениях были проведены почти одновременно и весьма сходным образом независимо друг от друга Райсом и Рампспергером²⁴ и Касселем²⁵. Существенное отличие от приведенного выше подсчета для более простого случая заключается в том, что молекулы с различным содержанием энергии мы должны рассматривать отдельно и вместо простого выражения для вероятности нахождения молекулы с E , превышающим E_0 критическое, брать:

$$W = \int_{E_0}^{\infty} W_{E_0} dE_0; \quad (13)$$

точно так же для каждого E получим свое выражение для

$$y = \frac{aN^2 W_{E_0}}{aN + b_{E_0}}; \quad (14)$$

тогда $k_{E_0} dE_0$ — общее число молекул с энергией в пределах между E и $E + dE$, разлагающихся в единицу времени, деленное на общее число всех молекул в единице объема, будет равно:

$$k_{E_0} dE_0 = \frac{aNW_{E_0} b_{E_0} dE_0}{(aN + b_{E_0})}$$

и

$$k = \int_{E_0}^{\infty} K_{E_0} dE_0 = \int_{E_0}^{\infty} \frac{WN_{E_0} b_{E_0} dE_0}{1 + b_{E_0} \frac{kT}{a}}. \quad (15)$$

Ясно, что при больших давлениях знаменатель подинтегрального выражения делается равным единице, k не зависит от p , и выражение для k совпадает с ожидаемым по простой схеме. Продолжая анализ тем же путем, можно найти выражение для $W_{\infty} dE_0$ и найти интересующее нас окончательное выражение для k . Не имея возможности привести здесь полностью вывод из-за его громоздкости, мы ограничимся только конечным, довольно сложным выражением для k :

$$K = \frac{K_{\infty}}{kT\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \int_{E_0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{E-E_0}{kT} \left(\frac{E-E_0}{kT}\right)^{\frac{n-1}{2}}}}{1 + \frac{\beta_2}{p} \cdot \frac{(E-E_0)^{\frac{n-2}{2}}}{e^{\frac{E-E_0}{kT}}}} d(E_0 - E_0), \quad (15)$$

в котором

$$\beta_2 = K_{\infty} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \sqrt{\frac{\pi}{m}} \cdot \frac{1}{4\sigma^2} e^{\frac{E_0}{kT}} \quad (16)$$

Строгое интегрирование его не удастся и не имеет существенного интереса, поэтому для проверки его доводятся сопоставлением получаемой путем разложения в ряд зависимости от давления с наблюдаемой на опыте. Ясно, что, как и в случае проверки по уравнению (12), n и σ остаются неопределенными и их значение подбирается из опыта. Обычно постулируется определенное значение для σ по сходству с теми или иными молекулами, для которых известен газокинетический радиус, что, вообще говоря, неправильно. Большая часть значений n , данных в табл. VI, была подсчитана таким образом. Конечно эти расчеты весьма неточны, поскольку приходится подбирать две не поддающиеся независимому определению величины, но более строгое решение задачи пока невозможно, так как, с одной стороны, мы не знаем пока ничего о вероятностях и законах передачи колебательной энергии при столкновениях и внутри молекулы, с другой стороны, эксперимен-

тальный материал в части кинетики и элементарных опытов чрезвычайно скуден и не дает достаточного количества отправных точек, и поэтому очевидно, что используемые Райсом и Касселем при выводе простые статистические соображения являются весьма грубым приближением.

§ 4. Кинетическое влияние продуктов разложения

Восстановление предельной скорости разложения посторонними газами объясняет одну своеобразную особенность большинства мономолекулярных реакций. Даже при проведении монореакций при начальных давлениях, лежащих выше минимального, с некоторого момента p делается меньше p_{\min} , и можно было бы ожидать соответствующего уменьшения константы и изменения порядка реакции с дальнейшим ходом превращения. В действительности этого обычно не наблюдается, и в большинстве случаев порядок реакции и величина K остаются постоянными на всем протяжении кривой разложения каждого отдельного опыта. Единственным указанием на справедливость кинетической схемы Линдемана в этом случае является различие константы при разных начальных давлениях. Можно показать непосредственным опытом, что такое постоянство K связано с восстанавливающим активационное равновесие действием продукта реакции. Действительно, во всех этих случаях прибавление продуктов реакции при $p < p_{\min}$ легко восстанавливает $K = K_{\infty}$. Это наблюдал Рамспергер для азометана, причем восстановление K оказалось связанным с этаном при недейтельности второго продукта реакции азота. Точно так же для пятиоксида азота заметное влияние на константу распада в растворах оказывает четырехокись азота и т. д. Совершенно непонятен пока еще не проверенный факт того же порядка, описанный Шумахером, для разложения хлористого нитрозила. Из двух конечных продуктов реакции двуоксида азота и хлора каждый в отдельности оказывает весьма незначительное действие на K , но смешанные в стехиометрическом отношении они дейст-

вуют весьма сильно и почти точно компенсируют падение скорости, имевшее бы место вследствие уменьшения парциального давления нитровилхлорида в процессе разложения. Все эти факты не имеют пока рационального объяснения, и выяснение их возможно только после детального исследования вопроса об обмене энергии при столкновениях молекул.

§ 5. ТЕПЛОТА АКТИВАЦИИ

Кинетические теории монореакций не шли дальше вопроса о числе активирующих столкновений и вероятности дезактивации. Вопрос о механизме реакций и о физическом смысле энергии активации не играет при этом сколько-нибудь существенной роли. Отсюда формальный характер этих теорий, который не создавал особых затруднений при разрешении вопроса об абсолютной величине K и ее изменениях с давлением, но сделался сейчас серьезным препятствием к дальнейшей разработке области. Поэтому последние два-три года ознаменовались рядом попыток выяснения механизма мономолекулярных реакций, который в значительной степени сводится к вопросу о физическом смысле теплоты активации при этих процессах. Все работы по этому вопросу группируются вокруг двух основных концепций. Первая, в наиболее последовательной форме развития в Германии Поляньи и Вигнером²⁶, считает основным элементарным актом процесс разрыва одной из связей в молекуле, причем работа разрыва этой связи D является в то же время теплотой активации соответствующей реакции. Первично образовавшиеся свободные радикалы (атомы) могут затем вступать в те или иные вторичные реакции, но основным, определяющим наблюдаемую на опыте скорость является первый процесс. Эта концепция была в весьма общем виде развита Поляньи и Вигнером для гомогенных и гетерогенных реакций и независимо от этого выдвигалась в различных частных формах для объяснения определенных групп или типов реакций; таковы например работы Райса²⁷, Бэрка²⁸, Фроста и Нимцова по кренингу больших молекул, работы Кондратьева³⁰ и Ко-

Бозева³¹ по мономолекулярным реакциям и т. д. Физический смысл этой схемы ясен из рис. 3, изображающего схематизированную потенциальную кривую для некоей связи. В нормальном состоянии атомы в связи находятся на расстоянии r_0 , соответствующем минимуму потенциальной энергии; при сообщении связи колебательной энергии атомы будут вибрировать между некоторыми расстояниями r_1 и r_1' , соответствующими некоторому новому

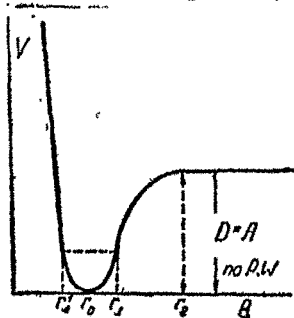


Рис. 3.

уровню энергии. Активация соответствует колебательной энергии, достаточной для разведения атомов на расстояние r_2 , при котором V достигает предельного значения, нужного для разрыва. При дальнейшем росте r_1 , V не будет больше расти, и следовательно атомы (радикалы) смогут адиабатно разойтись на любые расстояния (разрыв связи). Вероятность разрыва связи, обладающей энергией D , весьма

велика, и поэтому такая физическая схема не включает никаких произвольных или неверных допущений, и вопрос заключается не в ее принципиальной возможности, а в применимости ее к интересующей нас группе реакций и в возможности получения таким путем правильных количественных выводов. Этот вопрос можно сейчас считать в основном решенным в отрицательном смысле, но для правильной оценки необходимо остановиться на конкретных выводах, сделанных из этой теории. Как и все новые работы по монореакциям, схема разрыва с образованием свободных радикалов принимает как доказанные основные предпосылки первоначальной теории Лидемана, но концентрирует внимание на области, в которой $K = K_\infty$, где следовательно влияние столкновений не сказывается на константе и можно пытаться определить скорость лежащих в основе элементарных процессов. Расчет абсолютной величины k по теории Поляньи и Вигнера нетрудно сделать при условии достаточной схематизации процесса. Поляньи и Вигнер в частности воспользовались для подсчета моделью системы

большого числа тождественных осцилляторов, лежащих на некотором среднем расстоянии друг от друга и связанных центральными квазиэластическими силами. Активацию в такой системе, обладающей энергией E , соответствующей как бы огромной однородной во всех частях молекуле, можно рассматривать как местную флюктуацию (биение) потока энергии, распространяющуюся со скоростью звука по системе. Разбор этого случая приводит к весьма простым уравнениям для вероятности реакции и константы скорости. Если уподоблять два связанные атома линейному осциллятору, константа будет равна:

$$K = \nu e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (22)$$

где ν — частота колебаний, соответствующая атомным связям (порядка $5 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{13}$). Если провести тот же подсчет для трехмерного осциллятора, получается уравнение

$$k = \nu \frac{2E}{kT} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (23)$$

Поскольку $\frac{E}{RT}$ обычно порядка 40, получаем значения B от $2 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{15}$.

Уравнения (22) и (23) совершенно аналогичны выражению для k , выведенным в свое время Дэшманом ²² из радиационной теории в предположении, что $E = h\nu N$, где N — число Авогадро, но не имевшим раньше серьезного обоснования.

Подтверждением правильности своей теории Поляньи и Вигнер считают следующую статистическую кривую, составленную по данным сводной таблицы Христиансена и Крамерса (1923) с учетом известных к началу 1929 г., не вошедших в эту таблицу мономолекулярных реакций.

На рис. 4 по оси абсцисс нанесены десятичные логарифмы B , по оси ординат — число мономолекулярных реакций с соответствующим B . Весьма резкий максимум при $\log_{10} B = 13 - 14$ Поляньи и Вигнер считают достаточно веским подтверждением своей схемы.

Сходные представления в менее общей форме были развиты независимо от Поляньи и Вигнера В. Кондратьевым, пытавшимся связать теплоты активации ряда реакций с работой разрыва определенных связей в молекуле,

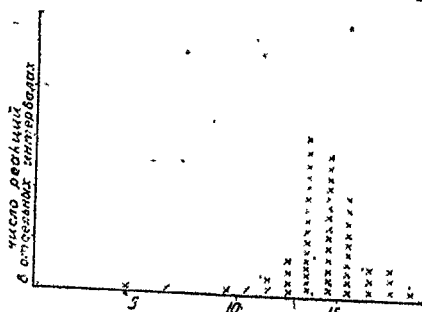


Рис. 4. Порядок величины $\lg B$ уравнения $K = B \cdot e^{-A/RT}$.

подсчитанную из оптических данных. Значительно дальше пошел другой советский исследователь Н. Кобозев в работе, озаглавленной „Активация, как химический процесс“. Для нескольких мономолекулярных реакций (распад ацетона, изомеризация пинена и т. д.) и ряда бимолекулярных Кобозев пытался показать совпадение D с E , причем в противоположность Кондратьеву, разбирающему реакции сравнительно простых молекул, для которых D определены достаточно точно, Кобозеву пришлось пользоваться довольно ненадежными данными для D больших молекул.

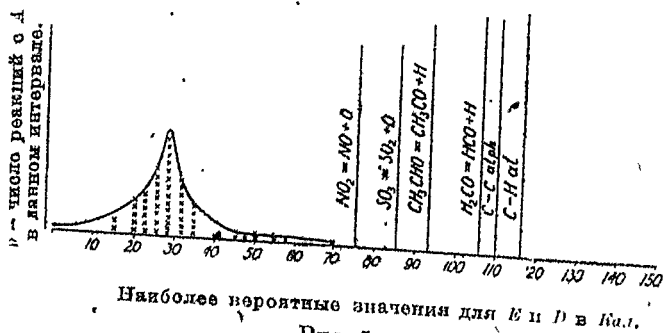


Рис. 5.

Работы Кондратьева и Кобозева представляют попытку проверки предположения о равенстве E и D , являющегося отправным пунктом теории активации разрыва на атомы и радикалы.

Легко показать однако, что равенства этого в действительности не существует³³ и что огромное большинство

мономолекулярных реакций протекает при значениях E , составляющих не больше $1/4 - 1/2$ величины D наименее прочных связей в соответствующих молекулах. Чтобы не загромождать статью разбором отдельных случаев, мы ограничимся здесь статистическим графиком рис. 5 для E , показывающим, что для огромного большинства мономолекулярных реакций E лежит в пределах между 25 и 55 *Кал*. Как видно из приведенных тут же на графике значений D различных связей, последние, как правило, для кинетически интересных связей имеют величину свыше 100 *Кал* (табл. V). Совпадение E и D , полученное для отдельных случаев прежними авторами, обусловлено неправильностью применявшихся значений D , исправленных позднейшими публикациями, и выбором нетипичных по величине E реакций. Таким образом первое и основное допущение теории Поляны и Вигнера не оправдывается для большинства известных в настоящее время мономолекулярных реакций ^{37, 38}. Это делает между прочим весьма сомнительными в случае, когда нет длинных цепей, различные „радикальные“ теории кинетики, стремящиеся объяснить состав продуктов в направлении конкретных реакций различными взаимодействиями ^{33, 34} образующихся при распаде радикалов.

ТАБЛИЦА V

Наиболее правдоподобные значения для D некоторых интересных для кинетики связей

Связь	D в <i>Кал</i>	Метод определения	Автор
H ₂ связь H — H	100 ± 2,3	Оптяч.	Франк (1931)
O — O(O ₂)	117,4 ± 0,2	„	„ „
Cl — Cl(Cl ₂)	56,9 ± 0,2	„	„ „
N — N(N ₂)	208 —	„	„ „
C — H ал	115 „	Косв.	Мекке (1931)
C — C ал	110 — 115	„	„ „
H — OH(H ₂ O)	112	Оптяч.	„ „
NO — O(NO ₂)	75 — 77	„	„ „
C = O(H ₂ CO)	150 —	„	„ „
N — H(аммиак)	110	„	„ „
C — O(эфир)	100 —	„	„ „
C — H[CH ₂ OH · CO + H]	107	„	„ „

Ввиду большой популярности работ Поляньи и Вигнера и Кобозева в среде химиков укажем еще ряд возражений против их схемы, не связанных с неравенством $D \gg E$.

Наиболее существенным является противоречие ур-ний (21) и (22) с выводами кинетической школы о вхождении в B множителя распределения (в наиболее простом случае

$$\frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^{\frac{1}{2}n-1}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}.$$

Совершенно очевидно, что константа ско-

рости реакций, для которых положение критического давления и абсолютное значение K требуют по кинетическим схемам введения множителя распределения, должна содержать его и по схеме Поляньи и Вигнера при ее более строгом проведении, и отсутствие его у Поляньи и Вигнера есть только следствие крайней схематизации с совершенным игнорированием столкновений, но при $\frac{E}{RT}$ порядка 20—40 и n порядка 8—30 этот дополнительный множитель может достигать 10^{13} и для части B следующей схемы Поляньи и

Вигнера, останется $\frac{V\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)!}{\left(\frac{E}{RT}\right)^{\frac{1}{2}n-1}}$, т. е. величина, по порядку

отнюдь не совпадающая с v^{34} (табл. IV). Из других противоречий схемы Поляньи и Вигнера отметим произвольность и искусственность допущения о цепном характере всех монореакций с $B > 10^{13}$ и наличие закономерной связи B с E (см. ниже), явно противоречащей этой схеме. Все эти соображения с несомненностью доказывают неприменимость схемы разрыва в качестве общей теории мономолекулярных реакций. При огромной прочности обычных, даже наиболее подвижных химических связей, процессы, идущие с их разрывом, могут играть существенную роль только при очень высоких температурах, или при наличии сильного развития цепей в области же температур, в которой собрано большинство кинетического материала, возможны, как правило, только реакции, идущие более экономным

образом, без непосредственного преодоления столь высокого энергетического барьера. Этот существенный результат будет подробнее разобран и обоснован в § 6. Здесь мы ограничимся указанием на происхождение резкого максимума на кривой Поляньи и Вигнера.

Более детальный разбор опытного материала показывает, что указанный вид кривой имеет случайный характер и в значительной степени обусловлен тремя-четырьмя реакциями с B , лежащим в этих пределах, изученными каждая в большом числе растворителей, что дает соответствующее повышение кривой; если же учитывать каждую реакцию только раз и нанести также данные работ, появившихся в 1929—1931 гг., то график примет существенно иной вид и будет вполне объясним статистическим графиком E .

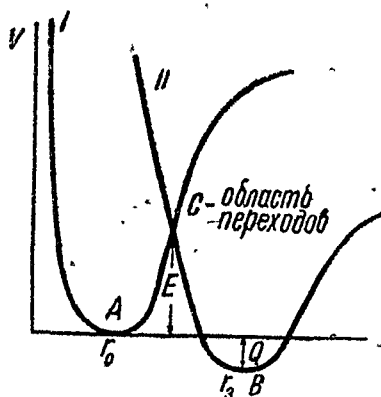


Рис. 6.

§ 6. МЕХАНИЗМ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Неудача многочисленных попыток построения законченной теории монореакций не случайна. Она связана с явной недостаточностью классической механики и статистики для выяснения природы химических сил и механизма элементарных процессов, лежащих в основе стехиометрических переходов. Имея в своем распоряжении только законы и представления макроскопической механики и электростатики, с одной стороны, а с другой — качественный материал описательной химии, нельзя пойти дальше грубо механистических или спекулятивных схем, и приходится довольствоваться формальным, не затрагивающим сущности процессов анализом явлений. Этим объясняется имевшее место в теоретической химии в продолжение почти 40 лет поразительное отставание кинетики, в которой могут более или менее непосредственно проявляться элементарные про-

цессы от статики и статистики макроскопических процессов. Впервые свежую струю в эту область внесли электроника и старая теория квантов, поставившие на научную почву фотохимию и отчасти электрохимию. Но только в квантовой механике химия нашла теорию, дающую ключ к ее центральным микропроцессам и способную количественно охарактеризовать действующие здесь силы. Не будет преувеличением сказать, что за 7 лет своего существования квантовая механика успела дать несравненно больше для понимания основных химических категорий, чем это смогла сделать классическая физическая химия за все свое полувековое существование. Огромные успехи, сделанные благодаря квантовой механике в области учения о гомеоплярной связи³⁸, об энергии активации³⁹ и т. д., подготовили почву для более углубленного изучения химической кинетики и лежащих в ее основе элементарных процессов. Одно из серьезных затруднений представляет при этом многостадийность огромного большинства реакций и трудность выделения макроэффектов, связанных с элементарными процессами, протекающими в отдельном атоме или молекуле, от молекулярно кинетических эффектов. В этом отношении серьезное упрощение представляют гомогенные мономолекулярные реакции (или реакции нулевого порядка на поверхностях), при которых, как мы видели выше, процессы этих двух типов разделены во времени и в макроскопической картине и где при достаточном давлении скорость не зависит от столкновений, и как бы непосредственно наблюдается обусловленный внутренними силами молекулы спонтанный распад содержащихся в статистическом распределении активных молекул. Естественно поэтому появление попыток построения квантово-механической теории мономолекулярных реакций⁴⁰ для устранения препятствий, непреодолимых для классических теорий методами волновой механики.

Основы квантово-механической теории химического средства уже известны читателям „Успехов“, поэтому я не буду их здесь касаться и перейду непосредственно к изложению квантово-механических работ по кинетике.

В предыдущем параграфе был уже разобран случай разрыва рассматриваемой изолированной связи в большой молекуле. В этом случае и квантово-механическая трактовка переходов не открывает больших новых возможностей, так как переход из состояния V_{r1} в V_{r2} будет требовать полностью энергии диссоциации, что соответствует очень большим квантовым числам, когда различие между классической и квантовой трактовкой вопроса вообще сглаживается. В действительности, как легко показать, в мономерных реакциях мы имеем дело со значительно более сложными процессами, которые в конечном итоге сводятся к разрыву одних химических связей и к одновременному образованию новых связей, например по схеме $A-B-C = A-C + B$ или $A-B-C = A-C - B$. В этом случае вследствие наложения процессов, идущих с уменьшением потенциальной энергии, конечное состояние системы соответствует энергетическому уровню, лежащему значительно ниже, так как не только E всегда меньше D , но и теплота реакции Q всегда меньше E . Очень схематически это может быть изображено схемой рис. 7, где состоянию молекулы до активации соответствует область I , а состоянию конечных продуктов область II . Прочие обозначения очевидны и не нуждаются в пояснениях.

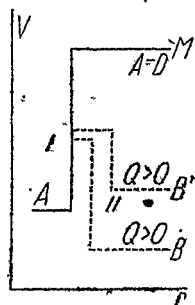


Рис. 7.

Для систем такого типа квантовая механика открывает совершенно новые возможности.

Если в классической физике вероятность перехода частицы из области I во II (рис. 7) равна 0 при всех состояниях с энергией меньше высоты порога (который может иметь любую форму) и равна 1 для уровня E и более высоких, то вероятность таких переходов по квантовой механике всегда лежит между этими двумя пределами:

$$0 < W < 1.$$

Как известно, таким образом Гамов смог объяснить вылет α -частицы из ядра радиоактивных элементов, Фаулер

и Нордгейм — эффект Ричардсона и т. д. *. В качестве наиболее упрощенной модели этим же методом воспользовались в одной из предыдущих работ Л. Ровенкевич и автор настоящей статьи. Задача решается довольно легко аналогично решению электронной задачи Фаулера и Нордгеймом³⁷. Мы не будем останавливаться сейчас на этом выводе, так как он дает только очень грубое приближение. Заметим только, что таким путем мы приходим к экспоненциальной зависимости уравнения Аррениуса, но коэффициенты, стоящие перед экспонентом, не могут быть предварительно подсчитаны. Гораздо ближе к тому же вопросу подводит нас несколько иная концепция, по которой монореакции по механизму аналогичны предиссоциации или обобщенному эффекту Оже. Существенная трудность химических переходов по сравнению с физическими переходами электронов и α -частиц заключается в ограничениях, накладываемых малой подвижностью ядер атомов по сравнению с электронами. Вследствие этого практически переходы электронов; составляющие элементарный акт разрыва или миграции связи, вероятны только в случае, когда ядра находятся на нужном для перехода расстоянии и последний возможен без значительного изменения их относительных положений. Если мы изобразим схематически изменение потенциальной энергии с расстоянием двух центров кривой I для исходной молекулы и кривой II (рис. 6) для конечной системы, то графически сказанное выше обозначает, что переход из первого состояния во второе происходит только в точке пересечения кривых или у самой этой точки C . Совершенно очевидно, что эта вероятность косвенно сохраняется и для молекул с энергией значительно большей уровня C , так как при колебаниях такая молекула будет обязательно переходить через состояния потенциальной энергии, соответствующие C . Уровень внутренней энергии (вернее, набор колебательных и ротационных уровней по n сте-

* Ср. статьи Фаулера, „Успехи физических наук“, 9, 1929; 10, 135, 1930, и Гамова, там же, 10, 531, 1930. *Ред.*

нениям свободы, соответствующие этому уровню) по самому смыслу схемы не имеет ничего общего с D и, как правило, лежит значительно ниже; в этом объяснение разобранных выше соотношений E и D . Теплота активации — это та энергия, соответствующая C , при которой колебания отдельных осцилляторов молекулы настолько усилились, что потенциальные барьеры не могут больше препятствовать новой перегруппировке частей молекулы. Это может, вообще говоря, осуществляться при разных комбинациях E_1 ,

E_2 и т. д., составляющих $E = \sum_{i=1}^{i=n} E_i$. Легко видеть, что раз-

виваемая здесь схема очень близко напоминает франковскую схему (рис. 8) преддиссоциации с той только разницей, что в нашем случае электронные переходы возможны и без оптического возбуждения электронного уровня. Посмотрим теперь, как рассчитывается для этой схемы вероятность превращения и константа скорости.

Поскольку мы принимаем вторую часть линдемановской схемы, говорящую о суммировании энергии активации E по большому числу связей, для величины K_∞ в нашем случае должно быть справедливо аналогичное уравнение (19) соотношение

$$K_\infty = \int_0^\infty F(E) \cdot D(E) dE,$$

где $F(E)$ — вероятность нахождения молекулы с внутренней энергией, E и $D(E)$ — вероятность распада такой молекулы. Не меняя ничего в первом множителе, который мы в дальнейшем берем в более простой гиншельвудовской форме, ввиду произвольности допущения лежащих в основе более сложных выражений Райса-Рамспергера и Касселя, мы можем попытаться определить $D(E)$ и решить

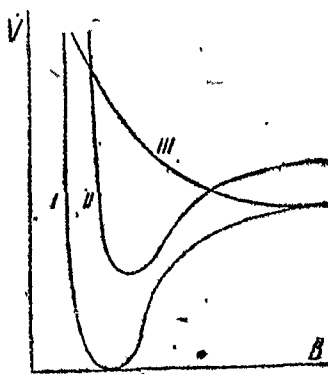


Рис. 8.

таким образом уравнение. Это было сделано нами в одной из работ, причём превращение молекулы трактовалось как внутренне скомпенсированный переход, аналогичный эффекту Оже, при котором, как известно, за счет энергии перехода одного из внешних электронов на свободное место во внутреннюю группу происходит выбрасывание другого электрона, причём вероятность выбрасывания несравненно больше вероятности аналогичного процесса в отсутствие первого перехода. Если состояние одной из частей исходной молекулы характеризуется волновой функцией ψ_{α}^I и второй ψ_{β}^{II} , а новые их состояния после перехода ψ_{γ}^{*I} , во второй ψ_{δ}^{*II} , то вероятность перехода может быть написана так:

$$\int \int \psi_{\gamma}^{*I} \psi_{\delta}^{*II} H \psi_{\alpha}^I \psi_{\beta}^{II},$$

где H —гамильтонов оператор и dv_1 и dv_2 —элементы объема начальной и конечной систем.

Ввиду невозможности непосредственного решения шредингеровского уравнения для столь сложного случая в качестве первого приближения мы брали для ψ_{α}^I и т. д. функции линейных осцилляторов, учитывая взаимодействие частиц по Гайтлеру и Лондону. Общая вероятность перехода в этом случае равна сумме интегралов для всех возможных начальных состояний молекулы, т. е. для всех возможных значений квантовых чисел m и n осцилляторов; если рассматривать молекулу как систему связанных осцилляторов, это дает для K_{σ} :

$$K_{\sigma} \sim \sum_m \sum_n e^{-\frac{W_m}{kT}} e^{-\frac{W_n}{kT}} \left| \int \int \psi_{\gamma}^{*I} \psi_{\delta}^{*II} H \psi_{\alpha}^I \psi_{\beta}^{II} dv_1 dv_2 \right|^2.$$

Допуская возрастание вероятности перехода с увеличением m и n , мы получим в силу наложения двух вероятностей: (одной — быстро падающей с возрастанием m и n [статистическая вероятность]; другой — резко возрастающей при этом), это дает резкий максимум при некоторых m и n , что соответствует, грубо говоря, схеме пересечения в нашей

теперешней схеме. При решении написанного уравнения для K_{∞} получаем следующее окончательное выражение: .

$$K_{\infty} \sim e^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{\frac{\beta(E+Q)}{\sqrt{E}}}$$

где Q — теплота реакции. Если Q мало по сравнению с E , получаем:

$$K_{\infty} \sim e^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{\beta\sqrt{E}}$$

При несколько иной трактовке можно прийти к выражению:

$$K_{\infty} \sim e^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{\beta(A+Q)}$$

Множитель β уравнения Аррениуса содержит в виде множителя в показателе экспонента $A+Q$ в первой или более или менее близкой к единице степени. Ближе подходит к схеме пересечения несколько иной анализ вопроса, развитый нами в печатающейся в „Z. phys. Chem.“ (B) статье.

Переходы могут быть ниже и выше C . В первом случае вероятность перехода должна быть пропорциональна $\exp(-\int p dq)$. Для некоторого значения внутренней энергии W , $p \sim \sqrt{E-W}$; q пропорционально $(E-W)$ и, грубо говоря, обратно пропорционально E (для группы сходных по типу реакций), следовательно вероятность перехода напишется:

$$D(W) \sim \exp\left(-\alpha \frac{(E-W)^{3/2}}{E}\right),$$

что очень близко к выражению N и дает максимум при $W=E$. Эти переходы, число которых в силу особенностей больцмановского распределения больше, чем число переходов выше C , дают таким образом опять-таки экспоненциальную связь β с A или, при более детальном анализе, с $(A-Q)$. Пока к сожалению мы не можем с достаточной определенностью указать зависимость $D(W)$ от W выше C , т. е. когда $W > E$, но и здесь переходы концентрируются вблизи C .

Таким образом два основных вывода квантово-механической трактовки монокреакций сводятся к экспоненциальной связи $D(W) = B_2$ с A в пределах групп родственных реакций и существенному значению скомпенсированных переходов. По данным табл. II мы можем составить график зависимости B_2 от A для двух групп реакции (разложение азосоединений и разложение эфиров), для которых с некоторым приближением известно число участвующих в E квадратичных членов n . Результаты сопоставлены на графике.

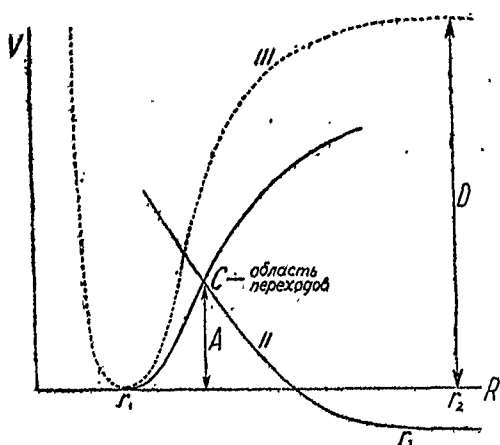


Рис. 9.

Мы видим, что три азосоединения дают ясно выраженную экспоненциальную зависимость. Четвертая реакция распада $\text{CH}_3 - \text{N}_2 - \text{NCH}_3$ связана с разрывом других связей, имеет существенно иные E^{43} (E для азосоединений и эфиров в пределах каждой из групп постоянно в противоположность $E_{\text{вмк}}$) и аномально малое n . Эта реакция на кривую не попадает. Для эфиров B_2 меняется, хотя и в сторону, но столь мало, что мы воздерживаемся от выводов. Можно только отметить, что здесь проверка не противоречит выводу, тем более что B по A не дает здесь сколь-нибудь закономерной картины. К сожалению других групп реакций с известным n нет. Ввиду того, что с ростом E n , вообще говоря, падает [E у малых молекул, как правило, больше, чем у больших, что объясняется не изменением D и т. п., а уменьшением $(\frac{1}{2}n - 1)RT$, входящим в полное выражение для $\frac{d \log k}{dT}$]. B_1 сравнительно мало изменяется с n в пределах каждой группы, и поэтому можно надеяться найти, хотя и искаженную, экспоненциальную связь непосредственно B с $(E - Q)$.

Мы видим, что три азосоединения дают ясно выраженную экспоненциальную зависимость. Четвертая реакция распада $\text{CH}_3 - \text{N}_2 - \text{NCH}_3$ связана с разрывом других связей, имеет существенно иные E^{43} (E для азосоединений и эфиров в пределах каждой из групп постоянно в противоположность $E_{\text{вмк}}$) и аномально малое n . Эта реакция на кривую не попадает. Для эфиров B_2 меняется, хотя и в сторону, но столь мало, что мы воздерживаемся от выводов. Можно только отметить, что здесь проверка не противоречит выводу, тем более что B по A не дает здесь сколь-нибудь закономерной картины. К сожалению других групп реакций с известным n нет. Ввиду того, что с ростом E n , вообще говоря, падает [E у малых молекул, как правило, больше, чем у больших, что объясняется не изменением D и т. п., а уменьшением $(\frac{1}{2}n - 1)RT$, входящим в полное выражение для $\frac{d \log k}{dT}$]. B_1 сравнительно мало изменяется с n в пределах каждой группы, и поэтому можно надеяться найти, хотя и искаженную, экспоненциальную связь непосредственно B с $(E - Q)$.

Это было проведено в нашей первой работе по мономолекулярным реакциям, причем экспоненциальная связь B с $A - Q$ или — что ввиду постоянства Q в пределах каждой группы почти идентично — экспоненциальная связь B с A оказалась весьма общим свойством мономолекулярных реакций, причем зависимость эта соблюдается значительно лучше, чем можно было ожидать из приведенного выше разбора для всех сколько-нибудь тщательно исследованных случаев как для групп близких реакций, так и для одной и той же реакции в разных растворителях. Ряд примеров этого типа разобран в нашей статье. Эта же зависимость в несколько иной форме чисто эмпирически была найдена несколько позже нашего Га по ном³⁸, показавшим, что для каждой группы близких реакций существует так наз. температура, при которой все K равны, что ясно вытекает из обобщенного уравнения:

$$K \sim e^{-\frac{A}{RT} + cA}$$

Механизм, лежащий в основе этой весьма общей особенности мономолекулярных реакций, только весьма несовершенно изображается приведенными выше полуколичественными соображениями.

Несколько менее определенны результаты проверки второго вывода нашей схемы: о существенном значении энергетической скомпенсированности переходов. Это означает, что $E - Q$ — энергетическая характеристика монореакции — должна быть всегда положительна и по возможности велика. Статистически это верно. Огромное большинство известных нам мономолекулярных реакций прекрасно скомпенсировано $Q > 0$ или только немногим меньше 0, и $A - Q$ равняется нескольким десяткам больших калорий, но имеется несколько сравнительно простых мономолекулярных реакций: распад закиси азота, разложение нитрозилхлорида и распад пятиокси азота — резко эндотермических и с малой энергетической характеристикой. Ввиду возможности больших вариаций в форме и характере потенциальных кривых разных групп наличие

этих трех реакций не аннулирует основной схемы, но, к сожалению, пока нет даже возможности предвидеть, в каком случае появятся такие отклонения.

Мы видим таким образом, что развитая выше концепция мономолекулярных реакций дала возможность качественного истолкования некоторых особенностей мономолекулярных реакций и предсказала некоторые их новые свойства, но пока теория еще весьма несовершенна, так же впрочем, как и экспериментальный материал, объяснить который она должна. Целый ряд основных элементарных вопросов, касающихся передачи энергии при столкновениях и внутри молекулы, пока еще не имеет сколько-нибудь удовлетворительной теории, в то же время количество изученных систематически реакций и групп реакций недостаточно и по количеству и качественно для индуктивной ее характеристики. Таким образом, несмотря на несомненные успехи, теория делает здесь только первые и не слишком уверенные шаги.

§ 7. ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ К ДРУГИМ ЗАДАЧАМ КИНЕТИКИ

Наиболее близким аналогом гомогенных мономолекулярных реакций являются гетерогенные реакции нулевого порядка, при которых мы имеем возможность отвлечься от диффузионных процессов и влияния концентраций и наблюдаем спонтанный распад молекул, заполняющих поверхность катализатора. Естественно именно в этом случае искать применения результатов, полученных для гомогенных мономолекулярных реакций. Некоторые указания на это имеются в работах Кремер³⁹ и Гримма⁴⁰, изучавших распад на катализирующих поверхностях: первая — спират, второй — галоидопроизводных. Еще до появления квантовомеханической теории мономолекулярных реакций для обоих случаев, идущих по нулевому порядку, была обнаружена экспоненциальная связь B с A в весьма широком интервале изменения обеих величин. Их объяснение представляло серьезные затруднения и привело к созданию специальных

искусственных схем, например схемы замороженных активных точек, образовавшихся при более высоких T соответственно распределению энергии при этих температурах и сохраняющихся при температуре катализа, что дает различное для разных катализаторов число точек, причем формально путем более или менее произвольных допущений можно получить нужную зависимость. С точки зрения резонансных внутримолекулярных переходов во всех этих сделанных ad hoc гипотезах нет никакой необходимости и естественно предположить, что мы на поверхности и при мономолекулярных гомогенных реакциях имеем дело с двумя проявлениями одной общей закономерности. Точно так же совершенно естественно распространение нашей схемы на реакции высших порядков, трактовка которых в работе Фрайка и Рабиновича, Поляньи и Виллартса во многих отношениях весьма близка к нашей трактовке монореакций. Это понятно, так как две молекулы в момент столкновения можно рассматривать как одну существующую весьма короткое время частицу, причем условия спонтанной перестройки такого комплекса вполне аналогичны условиям самопроизвольного превращения обычных молекул. И в бимолекулярных реакциях мы, как правило, не наблюдаем разрыва связей как особой стадии процесса, и реакция идет при $E < D$. Необходимо однако отметить, что ввиду непродолжительности времени столкновения и довольно трудной выполнимости предположений пересечения кривых биракции должны быть довольно редки (в настоящее время число заведомо бимолекулярных реакций, протекающих без всяких осложнений, очень мало) и вероятность перехода должна быть, как правило, значительно меньше, чем у монореакции. Подтверждением может служить тот факт, что если число столкновений молекул с энергией, превышающей E по простой активационной формуле:

$$k = Ze^{-\frac{E}{RT}},$$

где Z — число столкновений в единицу времени, для мономолекулярных реакций дает сильно недостаточные цифры

и необходимо введение множителя $F(W)$, увеличивающего k в 10^n раз, где n — от 4 до 10, то для бимолекулярных реакций молекулы той же сложности:

$$k = Ze^{-\frac{E}{RT}},$$

и только в одном случае бимолекулярного распада озона есть намеки на необходимость введения множителя распределения. Строго говоря, вводить его нужно всегда, но поскольку для бимолекулярных реакций мы не имеем никаких методов определения n , подсчет $D(W)$ также невозможен. Повидимому, вероятность перехода в среднем в 10^6 — 10^8 раз меньше, чем при мономолекулярных реакциях.

§ 8. ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ К ЧАСТНЫМ СЛУЧАЯМ

До сих пор теория мономолекулярных реакций разрабатывалась в связи с процессами, не имеющими какого-либо прикладного значения, однако возможности ее приложения довольно велики. Первые указания на это содержатся в последних работах по исследованию крекинга в газовой фазе и по низкотемпературному разложению взрывчатых веществ. Как показано главным образом работами американских кинетиков, пиролиз углеводородов идет по мономолекулярному закону, проявляя ряд характерных особенностей существенно мономолекулярных реакций. Как известно, характер и состав продуктов крекинга могут сильнее всего изменяться в зависимости от природы крекируемого вещества и от условий температуры и давления.

Если для вторичных реакций учение о мономолекулярных реакциях не может дать ничего существенного, то для оценки вероятности различных возможных для большой молекулы спонтанных превращений такой ответ, при условии некоторой дальнейшей разработки, теория принципиально могла бы дать. Такие попытки уже делались, например Райсом, Пизом и Анри на базе концепции разрыва на свободные радикалы. Сейчас перед кинетикой стоит

задача разработки этой технически весьма актуальной проблемы на более современной базе. Несколько более успешно обстоит дело со вторым столь же актуальным вопросом. Законы, определяющие стабильность больших молекул, пока еще весьма мало известны; между тем в ряде случаев, в частности для всей области взрывчатых веществ, вопрос о стойкости имеет первостепенное значение, и подведение под него некоторой теоретической базы — весьма важная задача. Как было показано в статьях, напечатанных в „Журнале физической химии“, автором этого обзора и его сотрудниками, первичным процессом разложения, по крайней мере в случае эфиров азотной кислоты, является спонтанно мономолекулярный распад с выделением двуокиси азота, способный далее начинать вторичные автокаталитические процессы. Определение кинетических характеристик этих процессов показало, что все взрывчатые вещества, кинетика разложения которых известна, характеризуются большой высотой активационного порога A порядка 50 *Кал*, но при этом и B весьма велико, больше чем у большинства обычных невзрывных реакций. Это дает характерную для взрывчатых веществ картину: резкая температурная чувствительность (низкое начало благодаря огромному $B \propto 10^{20}$) и в то же время весьма резкие температурные границы и достаточная стабильность при низких T благодаря большому A . Повидимому, это спонтанное, весьма мало чувствительное к добавкам, разложение задает верхнюю границу стойкости исследованных нами веществ, в то время как пониженная чувствительность загрязненных соединений и сам взрыв довольно тесно связаны с автокаталитической реакцией.

Двумя приведенными группами не исчерпывается круг возможных применений теории. Разнообразные процессы органической и биологической химии, связанные или с перегруппировками с миграциями групп и связей или с низкотемпературным разложением, все бесчисленные реакции с E , составляющим только очень небольшую часть работы разрыва связей D , идут, вероятно, по аналогичной схеме, так же как и распад или превращение тех промежуточных комплексов субстрата с ионом, допущение которых составляет ха-

рактерную особенность современных схем ионного катализа. Правда, сама теория еще весьма несовершенна, но успехи, сделанные химической физикой за последние годы, дают основание ожидать в этой области весьма быстрого движения вперед.

З а к л ю ч е н и е

За 5 лет, протекших со времени господства радиационных гипотез до начала намечающегося квантово-механического этапа теории мономолекулярных реакций, кинетика ушла очень далеко вперед, и казавшиеся непреодолимыми трудности того периода сейчас в основном разрешены, но новый этап выдвинул новые более глубокие и принципиальные проблемы, разрешение которых необходимо для дальнейшего поступательного движения вперед. Изучение законов обмена энергии и соответственная перестройка статистической части теории, элементарные опыты по вызыванию мономолекулярных реакций простыми физическими импульсами (ионным ударом, инфракрасной радиацией и т. д.), дальнейшее накопление и прецизирование чисто кинетического материала и наконец центральный пункт — усовершенствование и развитие учения о внутримолекулярных спонтанных переходах — вот основные задачи сегодняшнего дня.

Примечание при корректуре. Статья была уже отправлена в печать к моменту прибытия июльской книжки J. Am. Ch. Soc. с прекрасной работой Айринга об энергии активации бимолекулярных реакций. Эта работа и работы Айринга и Поланьи о простейших газовых реакциях в обзоре не использованы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Christiansen u. Kramers, *Z. physikal. Ch.* 104, 470, 1923.
2. H. v. Halban, *Z. physikal. Ch.* 67, 129, 1909; *Ber.* 41, 2417, 1908
3. H. Freundlich und A. Krestownikoff, *Z. physikal. Ch.* 76, 91, 1911.
- H. Freundlich und M. B. Richards, *Z. physikal. Ch.* 79, 738, 1912 и др.
4. Daniels and Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* 43, 53, 1921.
5. См. напр. F. O. Rice, C. F. Fryling and W. A. Wesolowski, *J. Am. Ch. S.* 46, 2410, 1924, u. Martin Lowry, *Trans. Far. Soc.* 17, 596, 1922.
6. Daniels, Wulf and Karrer, *J. Am. Ch. Soc.* 44, 2402, 1922; Hirst and Rideal, *Proc. R. Soc. A.* 109, 526, 1925; Tolman und White, *J. Am. Ch. Soc.* 47, 1602, 1925; Hirst, *J. Chem. Soc.* 127, 657, 1925; Hibben, *Proc. Nat. Ac. S.*, Aug. 1927; *J. Am. Ch. Soc.* 50, 940, 1928; G. Sprenger, *Z. phys. Ch.* 136, 49, 1928; Schumacher und Sprenger, *Proc. Nat. Ac. Sc.* 16, 129—135, 1930; Rampsperger and Tolman 16, 6—13, 1930, *ibidem*; J. H. Hugges and E. F. Linhorst, *ibidem* 17, 28, 1931 и др.
7. Hirst and Rideal, *Pr. R. Soc.* 109, 526, 1925; F. Rice, *J. Am. Ch. Soc.* 48, 2110, 1926 и др.
8. Luek, *J. Am. Ch. Soc.* 44, 757, 1922; H. Eyring and F. Daniels, *J. Am. Ch. Soc.* 52, 1472, 1930.
9. Hirst, *J. Chem. Soc.* 127, 657, 1925; White and Tolman, *J. Am. Ch. Soc.* 47, 1240, 1925; W. F. Bresse and F. Daniels, *ibidem* 49, 1257, 1927; Hunt and F. Daniels, *ibidem* 47, 1602, 1925.
10. Eyring and Daniels, *J. Am. Ch. Soc.* 52, 1486, 1930.
11. H. Halban; *l. cit.*; Corran R. F. *Trans. Far. Soc.* 23, 605, 1927.
12. Smith, *J. Am. Ch. Soc.* 49, 43, 1927.
13. См. напр. дискуссию в *Far. Soc.*: *Trans. Far. Soc.* 17, 546—606, 1922; 21, 494—524, 1925—26.
14. Lindeman, *ibidem* 17, 606, 588, 1922.
15. Langmuir, *ibidem* 600.
16. W. C. Lewis, *Phil. Mag.* 39, 26, 1920.
17. G. N. Lewis and D. F. Smith, *J. Am. Ch. Soc.* 47, 6, 1925; L. S. Ornstein, *Trans. Far. Soc.* 21, 504, 1925; J. Rice, *ibidem* 497; Lewis and Mayer, *Proc. Nat. Acad. Sc.* 13, 623, 1927.
18. Mayer, *J. Am. Ch. Soc.* 49, 3033, 1927; Rice, Urey, Washburne, *ib.* 50, 2402, 1928; см. также Kröger, *Z. phys. Chem.* 117, 387, 1925, и Daniels, *J. Am. Ch. Soc.* 47, 2856, 1925; 48, 607, 1926.
19. Lindeman, *l. cit.*
20. Hinshelwood and Askey, *Proc. R. Soc.* 115, 222, 1927.
21. Schumacher und Sprenger, *Z. phys. Ch. (B)* 12, 115, 1931; N. Nagasako, *ib. (B)* 11, 420, 1931.

22. N. Nagasako und M. Volmer, *Z. phys. Ch. (B)* 10, 414, 1930.
23. Hinshelwood, *Proc. R. Soc.* 113, 230, 1927; Fowler und Rideal, *ib.* 113, 570, 1927.
24. Rice and Rampsperger, *J. Am. Ch. Soc.* 49, 1618, 1927; 50, 617, 1928.
25. L. St. Kassel, *J. of Phys. Chem.* 32, 225, 1928.
26. Polanyi and Wigner, *Z. phys. Ch.* 139, 439, 1929.
27. R. Rice, *J. Am. Ch. Soc.* 53, 1359, 1931.
28. R. Burk, *J. of phys. Chem.* 35, 2446, 1931.
29. Фрост и Нимцов (Доклад в Г. Ф. Т. И.), работа печатается.
30. Кондрагъев, *Ж. Р. Ф. Х. О., ч. физ.* 61, 479, 1929.
31. Кобозев, *Журнал физ. химии*, 1, 1929.
32. S. Du'shman, *J. Am. Ch. Soc.* 43, 397, 1921.
33. Критика теории Кобозева, *Журн. физ. химии* (1931), книга 5.
34. *Z. phys. Ch. (13)* (1931) 15, 103.
35. Heitler und London, *Z. Physik* 44, 455, 1927.
36. London, *Sommergold Festschrift*.
37. Roginsky und Rosenkewitsch, *Z. phys. Ch. (B)* 10, 47, 1930.
38. Гапон, *Укр. хим. журнал*, 1930; *Журнал физ. хим.*, 1931.
39. Cremer, *Z. phys. Ch.* 144, 121, 1929.
40. Grimm und Schurembacher, *Réunion intern. de chimie physique* 214, Paris, 1929.