

В.Н. Кодратьев

Свободный гидроксил

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
В11

В11 **В.Н. Кодратьев**
Свободный гидроксил / В.Н. Кодратьев – М.: Книга по Требованию, 2014. –
138 с.

ISBN 978-5-458-58642-9

ISBN 978-5-458-58642-9

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2014

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

ПРЕДИСЛОВИЕ

Оптические методы — метод, основанный на изучении спектров испускания, и метод поглощения — являются пока единственно надежными методами исследования химически неустойчивых атомов и молекул. Изучение поведения и свойств этих частиц, играющих громадную роль в ряде физических и особенно химических процессов, на данном этапе развития науки о веществе становится необходимым условием ее движения вперед. Таково в частности положение одной из важнейших областей теоретической химии — химической кинетики, успешное развитие которой лимитируется скудостью наших познаний о химически неустойчивых частицах, появляющихся в качестве промежуточных веществ в процессе развития химической реакции и принимающих самое непосредственное участие в ее течении.

Среди этих частиц особое положение занимает радикал ОН, который за последние несколько лет стал объектом всестороннего физико-химического исследования. Последнее объясняется чрезвычайной распространенностью свободного гидроксила в природе, делающей его особенно актуальным объектом исследования. Успехи, достигнутые при изучении свободного гидроксила, целиком обязаны применению оптических методов исследования на базе квантовой теории молекул.

С точки зрения изучения химических свойств гидроксила оказалось особенно продуктивным применение спектроскопических методов поглощения, разработанных Ольденбергом в США (метод высокой разрешающей силы) и автором настоящей монографии в СССР (метод линейчатого поглощения). Эти исследования, дополняя одно другое, уже сейчас дают развернутую картину физико-химических свойств свободного гидроксила, вселяя полную уверенность в успех применения оптического метода и в других аналогичных случаях.

Целью настоящей монографии является критическое обозрение всех известных относящихся к гидроксилу дан-

ных и подведение некоторого итога результатам оптического изучения гидроксила. В соответствии с решающей ролью спектроскопии гидроксила в методике его изучения первая глава монографии посвящена описанию спектроскопических свойств гидроксила. Здесь даются спектроскопические константы радикала OH , на которых базируется все дальнейшее изложение. В следующей главе рассматриваются данные, относящиеся к получению гидроксила при термической диссоциации паров воды, в частности вопрос о константах диссоциационного равновесия водяного пара. Третья глава посвящена описанию кинетических свойств гидроксила, получающегося в электроразряде в парах H_2O и H_2O_2 . В четвертой главе рассматривается гидроксил в пламенах водорода и, наконец, в пятой главе приводятся некоторые соображения о роли гидроксила в кинетике окислительных газовых реакций.

Чтение монографии в целом не требует специальной подготовки, кроме первой главы, предполагающей некоторое знакомство с вопросами спектроскопии и квантовой теории молекулы.

Ленинград,
сентябрь 1938 г.

В. Кондратьев

ГЛАВА I

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВОБОДНОГО ГИДРОКСИЛА

Спектроскопические свойства гидроксила определяются структурой и особенностями энергетических уровней молекулы OH, а именно, электронных, колебательных и вращательных уровней. Поэтому наряду с рассмотрением спектра гидроксила мы должны более или менее подробно рассмотреть также и его энергетические уровни. Начнем это рассмотрение с электронных уровней.

§ 1. Электронные уровни гидроксила

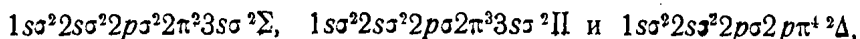
С спектроскопической точки зрения практическое значение могут иметь только электронные уровни гидроксила, происходящие из уровней $1s^2 2s^2 2p^4 \ ^3P_i$ (нормальное состояние), $1s^2 2s^2 2p^4 \ ^1D$ и $1s^2 2s^2 2p^4 \ ^1S$ атома кислорода и уровня $1s^2 S$ (нормальное состояние) водородного атома, так как все остальные энергетические уровни этих атомов значительно удалены от нормальных и могут дать лишь уровни молекулы OH, отвечающие высоким ступеням возбуждения. Согласно Мэлликену¹ из O (3P) и H (2S) образуются следующие четыре состояния молекулы OH:

$1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\pi^2 2p\pi^4 \ ^2\Sigma$, $^4\Sigma$, $1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 2p\pi^3 \ ^2\Pi_i$ и $1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 2p\pi^3 3s\sigma^4 \ ^1\Pi$.

При этом образование первых трех состояний сопряжено с переходом („промотированием“) водородного электрона из состояния $1s\sigma$ в состояние $2p\sigma$ и, так как энергия $2p$ -электронов атома O близка к энергии $1s$ -электрона атома H (эти энергии измеряются потенциалами ионизации атомов O и H, равными соответственно 13,56 и 13,54V), то состояния $^2\Sigma$, $^4\Sigma$ и $^2\Pi_i$ должны быть устойчивыми состояниями молекулы OH (сравнительно большие теплоты диссоциации). Энергия же $3s$ -электронов атома O в несколько раз меньше энергии $1s$ -электрона H; поэтому состояние $^4\Pi$, образование которого сопряжено с промотированием $1s\sigma \rightarrow 3s\sigma$, должно быть значительно менее устойчивым по

сравнению с первыми тремя состояниями молекулы OH. Не исключена также возможность того, что состояние $^4\Pi$ является существенно неустойчивым.

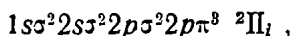
Далее, по Мэлликену, из $O'(^1D)$ и $H(^2S)$ образуются следующие три состояния молекулы OH:



из которых первые два, связанные с промотированием $1s\sigma \rightarrow 3s\sigma$, должны быть мало устойчивыми (или вовсе неустойчивыми). Наконец, из $O'(^1S)$ и $H(^2S)$ образуется устойчивое состояние $1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 2\pi^4 \Sigma$ молекулы OH.

Необходимо, однако, указать, что приведенные конфигурации электронных термов молекулы OH и вытекающие из них выводы относительно устойчивости или неустойчивости соответствующих энергетических состояний получены в предположении, что промотирующий водородный электрон ($1s\sigma$) переходит в наинизшее возможное σ -состояние¹. Так как, с другой стороны, известны нарушения этого правила, то указанные конфигурации нужно рассматривать лишь как провизорные и подлежащие экспериментальной проверке.

Из опыта известны только два электронных терма молекулы OH: нормальный $^2\Pi_i$ и возбужденный $^2\Sigma$, причем разность $E = ^2\Sigma - ^2\Pi_i = 32744,2 \text{ см}^{-1} = 92,9 \text{ ккал}$ на грамм-молекулу. Что касается нормального терма, то его вне всякого сомнения нужно отождествить с термом



получающимся из нормальных состояний атомов O (3P) и H (2S). В частности в пользу этого заключения говорит следующий факт. Вычисляя теплоту диссоциации нормальной молекулы OH из частоты собственных колебаний $\omega_e'' = 3734,9 \text{ см}^{-1}$ и константы ангармоничности $x_e'' = 0,0221$ по экстраполяционной формуле

$$D_e'' = \frac{h\omega_e''}{4x_e''} N \quad (1)$$

(h — постоянная Планка, N — число Авогадро), мы получаем $D_e'' = 119,9 \text{ ккал}$. Экспериментальные же значения теплот диссоциации гидроксила, отвечающие его распаду на $O(^3P) + H(^2S)$, $O(^1D) + H(^2S)$ и $O(^1S) + H(^2S)$, равны соответственно $D_0'' = 104,2$, $D_1'' = 149,3$ и $D_2'' = 200,2 \text{ ккал}$. Сравнивая

эти числа с вычисленным значением величины D_e'' и принимая во внимание тот экспериментальный факт, что экстраполяционная формула дает значения, обычно превосходящие истинные значения D на 10—30%, мы должны заключить, что продуктами диссоциации нормальной молекулы $\text{OH} (^2\Pi_i)$ являются нормальные атомы O и H , так как только число 104,2 ккал отвечает необходимому условию $D_e'' = 119,9 \text{ ккал} > 104,2 \text{ ккал}$ (разница — 14%).

Переходя к выяснению происхождения экспериментально найденного возбужденного состояния $^2\Sigma$ молекулы OH , мы должны рассмотреть следующие три возможности: состояние $^2\Sigma$ происходит из: 1) $\text{O} (^3F) + \text{H} (^2S)$, 2) $\text{O}' (^1D) + \text{H} (^2S)$ или 3) $\text{O}' (^1S) + \text{H} (^2S)$.

Соответственно этим трем возможностям теплота диссоциации возбужденного гидроксила ($^2\Sigma$) может равняться:

$$1) D'_0 = D''_0 - E = 11,3 \text{ ккал}$$

$$2) D'_1 = D''_1 - E = 56,4 \text{ ккал}$$

или

$$3) D'_2 = D''_2 - E = 107,3 \text{ ккал.}$$

Сравнивая эти значения с значением величины D_e'' , вычисленным по экстраполяционной формуле из $\omega'_e = 3184,1 \text{ см}^{-1}$ и $x'_e = 0,0307$ и равным $D'_e = 73,6 \text{ ккал}$, мы видим, что единственной величиной, удовлетворяющей экспериментальному условию $D'_e > D'$ (с превышением на 10—30%), является величина D'_1 (разница 28%). Отсюда следует, что возбужденное состояние гидроксила $^2\Sigma$ образуется из $\text{O}' (^1D)$ и $\text{H} (^2S)$ (с нарушением вышеуказанного правила *).

Таким образом, из найденных выше восьми электронных уровней молекулы OH экспериментально обнаружены только два ($^2\Pi_i$) и $^2\Sigma$. „Ненаблюдаемость“ остальных шести уровней, повидимому, связана с тем, что соответствующие им спектры лежат в мало исследованных коротковолновой ультрафиолетовой или инфракрасной областях,

* В этом случае рассматриваемому состоянию отвечает конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 2p^4 \text{ } ^2\Sigma$.

а также с неустойчивостью состояний молекулы ОН, отвечающих части этих уровней.

§ 2. Система ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$,

Колебательная структура спектра

Спектр гидроксила (система ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$) является одним из самых распространенных молекулярных спектров. Наиболее интенсивные полосы ОН, открытые Ливингом и Дьюаром² и независимо от них Геггинсом² в 1880 г. в спектрах пламен водорода и его соединений, принадлежат к первому десятку молекулярных спектров, ставших известными науке. Эти полосы различными авторами наблюдались также в искровых спектрах влажных водорода, кислорода и азота², в гейслеровском разряде в тех же газах³, в спектре подводящей искры⁴, в спектре дуги^{2,5}. Полоса ОН 3064 Å, обладающая максимальной интенсивностью, была обнаружена также в спектре поглощения бунзеновского пламени⁶ и в спектре поглощения паров воды, нагретых до температуры выше 1150°С⁷. Наконец, около 150 фраунгоферовых линий в области 3063—3190 Å солнечного спектра были отождествлены с линиями, входящими в состав этой полосы⁸.

Носитель спектра долгое время оставался неизвестным. В качестве такового различными авторами в различные времена предполагались — молекула H_2O (отсюда названия „Wasserbanden“, „water gas bands“), молекула O_2 , ион OH^- . Принадлежность этого спектра нейтральному радикалу ОН окончательно была установлена лишь в 1927—1928 гг. в результате анализа тонкой структуры полос⁹.

Начало анализа колебательной структуры спектра ОН было положено Берджем¹⁰, приписавшим правильные колебательные квантовые числа четырем наиболее интенсивным полосам 3064 (0', 0''), 3122 (1', 1''), 2811 (1', 0'') и 2875 (2', 1''), в результате чего была установлена следующая формула для нулевых линий полос:

$$\nu = \frac{32474}{32347} + 3084,7 \nu' - 97,8 \nu'^2 + (3568) \nu''.$$

В дальнейшем, в результате анализа тонкой структуры новых полос Джонстоном, Доусоном и Уокером¹¹ была

дана следующая более точная формула для нулевых линий полос ОН:

$$\nu = \frac{32744,2}{32605,0} + 3184,1 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - 97,7 \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - 3734,9 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) + 82,6 \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2)$$

Длины волн, отвечающие кантам всех до настоящего времени проанализированных полос ОН (полосы оттенены в красную сторону), приведены в табл. 1. Кроме этих полос известно несколько слабых полос ОН, еще не подвергавшихся вращательному анализу.

На рис. 1 мы приводим диаграмму спектра ОН, где сплошными линиями указаны канты полос, входящих в табл. 1, пунктиром — нулевые линии, вычисленные по формуле (2).

ТАБЛИЦА 1

Канты полос гидроксиль (λ в Å)

$\nu'' \backslash \nu'$	0	1	2
0	3064	3428	—
1	2811	3122	348
2	2608	2875	318
3	2447	2676	—

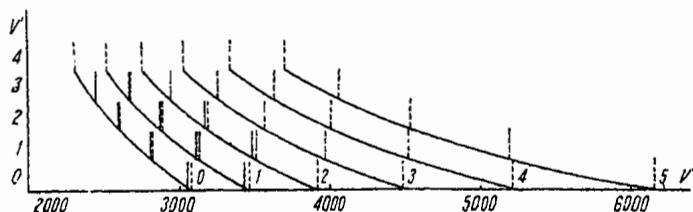


Рис. 1. Система полос гидроксиль $^2\Sigma - ^2\Pi$.

§ 3. Вращательная структура полос гидроксиль

Общее решение задачи тонкой (вращательной) структуры полос было впервые дано Гейрлингером¹² в его замечательном исследовании о структуре полосатых спектров. Им в частности было показано, что полоса ОН 3064 Å состоит из 12 серий линий, обозначенных им как серии:

$$P_1 P_2 Q_1 Q_2 R_1 R_2, \\ P'_1 P'_2 Q'_1 Q'_2 R'_1 R'_2.$$

* Значения колебательных констант этой формулы были нами использованы в предыдущей параграфе для вычисления теплот диссоциации гидроксиль.

Первые шесть серий содержат наиболее интенсивные линии и обычно называются главными сериями, остальные — сателлитными сериями. Эти серии Фортратом¹³ были представлены графически в виде соответствующих параболических ветвей (диаграмма Фортрата, см. рис. 3, стр. 17). Кроме того, Фортратом было показано, что линии, входящие в состав одной и той же серии (или ветви), испытывают в магнитном поле качественно одинаковое расщепление, чем была окончательно доказана правильность гейрлингеровской классификации линий. Работы Гейрлингера и Фортрата послужили отправным пунктом для теоретических исследований тонкой структуры полос гидроксила.

Этими исследованиями прежде всего было установлено, что полосы ОН связаны с переходом ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$. Далее Кемблем¹⁴ было показано, что вращательные термы молекулы ОН в нормальном состоянии (${}^2\Pi$) приблизительно удовлетворяют следующей формуле:

$$F_i(J) = \pm \frac{1}{2} A_0 + B_i^* [J(J+1) - \Omega_i^2] + \\ + D_i^* [J(J+1) - \Omega_i^2]^2, \quad i=1,2,\dots \quad (3)$$

где

$$A_0 = 140,25 \text{ см}^{-1}, \quad \Omega_1 = \frac{3}{2}, \quad \Omega_2 = \frac{1}{2}, \quad B_1^* = 16,60 \text{ см}^{-1},$$

$$B_2^* = 20,57 \text{ см}^{-1}, \quad D_1^* = 0,0129 \text{ и } D_2^* = -0,0237,$$

причем в случае $F_1 ({}^2\Pi_{1/2}) J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ и в случае $F_2 ({}^2\Pi_{1/2}) J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$. Первый член в формуле (3) отвечает энергии магнитного взаимодействия спина (S) с проекцией орбитального момента (Λ), второй член — чистой вращательной энергии молекулы и третий — изменению энергии, связанному с растяжением молекулы, вследствие вращения.

Формула для вращательных термов возбужденной молекулы ОН (${}^2\Sigma$) соответственно имеет вид:

$$F'(K) = 16,85K(K+1) \pm 0,11K \text{ см}^{-1}; \quad K=0,1,2,\dots \quad (4)$$

Формула, аналогичная (3), может быть получена из общей формулы, выведенной ван-Флеком и Гиллом¹⁵ для жесткого

ротатора в предположении отсутствия взаимодействия спина с вращением молекулы:

$$F(J) = B \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + \alpha (\alpha - 4) \Lambda^2} \right], \quad (5)$$

где

$$\alpha = \frac{A}{B}.$$

Для достаточно малых J мы можем разложить это выражение в ряд по степеням $\frac{1}{\alpha}$ и, ограничиваясь первым членом разложения, получим:

$$F(J) = B \left[\pm \frac{\alpha \Lambda}{2} + \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(\Lambda \pm \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \pm \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2}{\alpha \Lambda} \right], \quad (6)$$

или

$$F(J) = \left[\pm \left(\frac{A\Lambda}{2} + \frac{B^2}{2A\Lambda} + \frac{B^2\Lambda}{A} \right) + \frac{B^2}{A} + \frac{B}{2} \right] + B \left(1 \pm \frac{B}{A\Lambda} \right) \left[J(J+1) - \left(\Lambda \pm \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (6')$$

Замечая, что ввиду обращенности терма ${}^2\Pi({}^2\Pi_i)$ $A < 0$ и что $\Lambda = 1$, путем сравнения выражений (6') и (3) находим

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= |A| + \frac{3B^2}{|A|}, \\ B_i^* &= B \left(1 \mp \frac{B}{|A|} \right), \\ Q_i &= 1 \pm \frac{1}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Анализ тонкой структуры полос ОН на основании формулы (6) был произведен Джонстоном, Доусоном и Уокером (loc. cit.). В частности для констант A и B , отвечающих полосе 3064 Å , этими авторами были получены следующие значения: $A = 140,3 \text{ см}^{-1}$ и $B = 18,663 \text{ см}^{-1}$. Подставляя эти значения в формулу для B_i^* (7), мы найдем $B_1^* = 16,10 \text{ см}^{-1}$ и $B_2^* = 21,15 \text{ см}^{-1}$, вместо полученных Кемблем (см. выше) значений $16,60 \text{ см}^{-1}$ и $20,57 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, мы видим, что полуэмпирическая формула Кембла является хорошим приближением к действительности.

Джонстоном, Доусоном и Уокером были измерены вращательные константы также и для других полос. Полную сводку этих данных мы даем в табл. 2. Здесь величины B_0 , B_1 , B_v и т. д. представляют собою константы тонкой структуры для соответствующих (v) колебательных уровней молекулы; как известно, зависимость этих констант от колебательного квантового числа v может быть выражена следующей приближенной формулой:

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right).$$

ТАБЛИЦА 2

Вращательные константы молекулы OH

Нормальное состояние $^2\Pi_i$		Возбужденное состояние $^2\Sigma$	
B_e''	$19,025 \text{ см}^{-1}$	B_e'	$17,384 \text{ см}^{-1}$
B_0''	$18,663 \text{ см}^{-1}$	B_0'	$16,954 \text{ см}^{-1}$
B_1''	$17,952 \text{ см}^{-1}$	B_1'	$16,101 \text{ см}^{-1}$
B_2''	$17,216 \text{ см}^{-1}$	B_2'	$15,233 \text{ см}^{-1}$
α''	$0,724 \text{ см}^{-1}$	α'	$0,860 \text{ см}^{-1}$
I_e''	$1,454 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$	I_e'	$1,591 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$
r_e''	$0,964 \cdot 10^{-8} \text{ см}$	r_e'	$1,009 \cdot 10^{-8} \text{ см}$

В табл. 2 приведены также значения констант B_e и α . Наконец, I_e и r_e представляют собой моменты инерции и равновесные расстояния для обоих состояний молекулы OH. Из структуры вращательных термов этих двух состояний следует их принадлежность к гундовскому типу b (особенно для больших J)¹⁶, для которого характерно слабое взаимодействие спина с орбитальным моментом по сравнению с взаимодействием последнего с вращением. Взаимодействие проекции орбитального момента (Λ) с вращением дает вектор $\vec{K}$, характеризующийся квантовыми числами $K=1,2,\dots$ (в случае $\Lambda=1$). Взаимодействие спина ($\vec{S}$) вектором $\vec{K}$ дает результирующий вектор полного момента количества движения молекулы $\vec{J}$, характеризующийся квантовыми числами $J=K \pm \frac{1}{2}$ (в случае $S=\frac{1}{2}$). Доба-