

С. С. КРИВИЧ

## ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОГО ГИДРАЗИНА

*(Представлено академиком С. И. Вавиловым 23 I 1939)*

Молекула гидразина  $N_2H_4$  представляет собой два одновалентных радикала амина, соединенных простой связью. Эта молекула интересна как для изучения характера связи  $N-N$ , так и для выяснения вопроса о свободном вращении этих радикалов вокруг этой связи.

Измерение электрического момента молекул гидразина <sup>(1)</sup> дает довольно большое значение, равное  $1.83 \cdot 10^{-18}$ , что указывает либо на некоторую асимметрию модели этой молекулы, либо на свободное вращение групп  $NH_2$ . Имеющиеся к настоящему времени спектроскопические данные еще не позволяют однозначно ответить на этот вопрос.

Исследования Imanishi <sup>(2)</sup> ультрафиолетового спектра паров гидразина показали наличие нескольких интенсивных максимумов в области  $2326-2225 \text{ \AA}$  и сплошное поглощение от  $2200 \text{ \AA}$ . Hilgendorf <sup>(3)</sup> исследовал поглощение в парах гидразина в Шумановской области и нашел из определения интенсивностей сходство между полосами гидразина и этилена. Им была определена теплота диссоциации для связи  $N-N$  в  $122.4$  кал/мол. Раман-спектр жидкого гидразина в слое длиной  $10$  см был измерен Imanishi <sup>(2)</sup>, и были получены следующие линии:  $900$  (слабая),  $1420$ ,  $3212$ ,  $3289$  и  $3339 \text{ см}^{-1}$ . Три последние линии сходны с триплетом, обнаруженным в Раман-спектре жидкого аммиака Daure <sup>(4)</sup>, и соответствуют внутренним колебаниям в  $NH_2$ -группах. Частоту  $1420 \text{ см}^{-1}$  Imanishi приписывает колебаниям вдоль связи  $N-N$  и считает возможным вращение групп  $NH_2$  вокруг этой связи, особенно для газового возбужденного состояния. Однако теоретические расчеты Penney и Sutherland'a <sup>(5)</sup> показали, что возможно построить такие модели молекулы гидразина, которые, исключая возможность свободного вращения групп  $NH_2$ , в то же время были бы энергетически более устойчивы, нежели симметричная модель. Исходя из того, что атомы азота находятся в состояниях  $(2s)^2(2p)^3$  и  $(2s)(2p)^4$ , они считают, что электронные облака центральных атомов, взаимодействуя, препятствуют свободному вращению радикалов. Исследование Kahovec'a и Kohlgansch'a <sup>(6)</sup> Раман-спектров гидразина, гидрата гидразина, хлоргидрата и дихлоргидрата гидразина показали наличие почти совпадающих характерных линий во всех этих веществах. По измерениям вышеуказанных авторов Раман-линии гидразина имеют следующие частоты:  $876$ ,  $1108$ ,  $1620$ ,  $3181$ ,  $3263$  и  $3332 \text{ см}^{-1}$  и более слабые линии  $174$ ,  $583$  и  $702 \text{ см}^{-1}$ . Линия  $1620 \text{ см}^{-1}$  появляется при возбуждении Раман-спектра излучением ртутной дуги, пропущенным через фильтр.

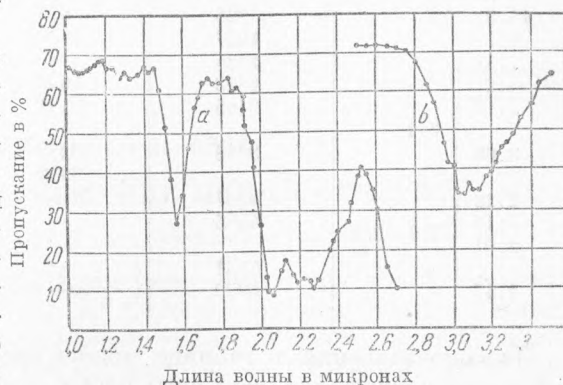
Мною был исследован инфракрасный спектр поглощения жидкого гидразина от 1 до 14  $\mu$  на инфракрасном спектрометре Хильгера со сменными призмами из кварца, флюорита и каменной соли. Кварцевая призма была применена для области от 1 до 3.5  $\mu$ , флюоритовая—для области 2.5—8  $\mu$  и для участка спектра 8—14  $\mu$ —призма из каменной соли. Для области 1—2.5  $\mu$  источником излучения служила вольфрамовая лампочка с прямой нитью на 50 V; для части спектра 2.5—14  $\mu$  применялся штift Нериста. Приемником излучения служил термостолбик Хильгера (манганин—константан) с гальванометром Hartmann Braun.

Гидразин получался из  $N_2H_4 \cdot H_2O$  путем ряда перегонки с окисью бария и едкой щелочью. Гидрат же гидразина добывался из  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$  перегонкой его с едкой щелочью. Таким образом было получено небольшое количество сравнительно чистого гидразина, точка плавления которого была примерно  $-0.5^\circ$ , в то время как литературные данные дают  $1^\circ$ . От дальнейших перегонки пришлось воздержаться в виду малости количества полученного вещества.

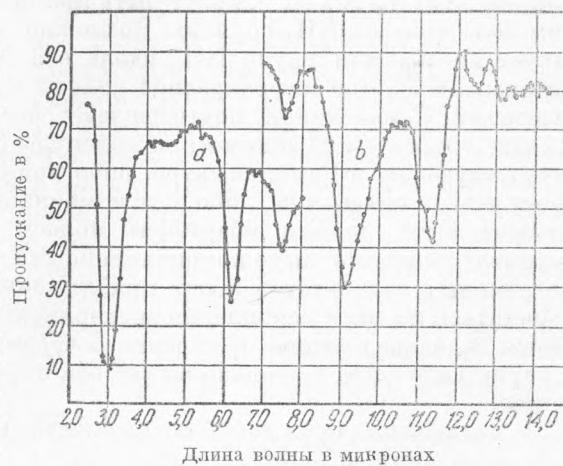
По примерной оценке примесь гидрата гидразина не превышала нескольких процентов. Гидразин чрезвычайно сильно поглощает в инфракрасной части спектра, поэтому пришлось брать очень тонкие слои порядка 0.02—0.005 мм для области 2.5—14  $\mu$  и 0.5 мм для участка 1—2.5  $\mu$ . Эти слои помещались между двумя пластинками флюорита или каменной соли, образующими кюветку. На фиг. 1 и 2 представлены кривые пропускания гидразина. Из рассмотрения этих кривых можно установить следующие наиболее

интенсивные полосы поглощения: 11.3  $\mu$ , 9.1  $\mu$ , 6.2  $\mu$  и около 3.1  $\mu$ . Более слабые полосы—7.55  $\mu$ , 2—2.35  $\mu$  и 1.57  $\mu$ . При помощи кварцевой призмы\* были найдены два слабых максимума поглощения при 3.06  $\mu$  и 3.13  $\mu$ . В области 2.0—2.35  $\mu$  возможно различить три максимума поглощения: 2.07  $\mu$ , 2.19  $\mu$  и 2.28  $\mu$ . В таблице даны частоты этих полос и сопоставлены данные Раман-спектра гидразина, полученные Kahovec и Kohlrusch'ем, а также для сравнения дан спектр аммиака.

\* Измерения в этой области были несколько затруднены тем, что кварц сам имеет сильную полосу поглощения около 3.0  $\mu$ .



Фиг. 1.—Кривая пропускания жидкого гидразина: а)  $d=0.5$  мм, б)  $d=0.005$  мм.



Фиг. 2.—Кривая пропускания жидкого гидразина: а)  $d=0.02$  мм, б)  $d=0.005$  мм.

Инфракрасный спектр $N_2H_4$		Раман-спектр $N_2H_4$	Инфракрасный спектр $NH_3$	
$\lambda$ $\mu$	$\nu$ $cm^{-1}$	$\nu$ $cm^{-1}$	тип колебаний	$\nu$ $cm^{-1}$
—	—	174		
—	—	583		
—	—	702		
41.3	885	876	$\delta$ ( $\pi$ )	950
9.1	1097	1108		
7.55	1324	—		
6.2	1613	1620	$\delta$ ( $\sigma$ )	1630
3.13	3195	3181		
3.06	3268	3263		
—	—	3332	$\nu$ ( $\pi$ )	3335
2.28	4387	—		
2.19	4566	—		
2.07	4831	—		
1.57	6370	—		

Из сопоставлений в таблице можно сделать заключение, во-первых, о близком совпадении некоторых частот инфракрасного и Раман-спектра и, во-вторых, о некотором приближении к частотам спектра  $NH_3$ .

Частоты  $1613\text{ см}^{-1}$  и  $885\text{ см}^{-1}$  могут быть сопоставлены с  $1630$  и  $950\text{ см}^{-1}$  спектра аммиака. Частоты  $3195$  и  $3268\text{ см}^{-1}$ , соответствующие Раман-линиям  $3181$  и  $3263\text{ см}^{-1}$ , могут быть приписаны двум различным внутренним колебаниям в  $NH_2$ -группах. Возможно, что частота  $1097\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям групп  $NH_2$  вдоль оси  $N-N$ . Большая сравнительно интенсивность этой инфракрасной полосы и малая интенсивность соответствующей Раман-линии подтверждают расчеты Penney и Sutherland'a и свидетельствуют об асимметрии молекулы гидразина. Частота  $1324\text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в Раман-спектре, либо принадлежит одному из активных собственных колебаний, либо есть комбинационная частота. Полоса  $1.57\text{ }\mu$  должна быть первым обертоном полосы  $3.13\text{ }\mu$ . Остальные частоты вероятно являются чисто комбинационными частотами. Эта интерпретация полученных результатов носит приближенный характер и должна более уточниться по мере накопления экспериментального материала. Намечающееся к исследованию измерение инфракрасного спектра поглощения в парах гидразина возможно внесет некоторые изменения в эту интерпретацию.

В заключение выражаю благодарность А. И. Куликову за содействие при получении и очистке гидразина.

Физическая лаборатория  
2-го Медицинского института.  
Ленинград.  
Лаборатория оптических методов  
исследования ЛКХТИ.

Поступило  
24 I 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Audrieth, Nesbital a. Ulich, Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 673 (1933). <sup>2</sup> Imanishi, Nature, **127**, 782 (1931). <sup>3</sup> Hildendorf, ZS. f. Phys., **95**, 781—788 (1935). <sup>4</sup> Daure, C. R., **188**, 61 (1929). <sup>5</sup> Penney a. Sutherland, Journ. Chem. Phys., **2**, 492 (1934); Trans. Far. Soc., **30**, 898 (1934). <sup>6</sup> Каховец и Kohlrusch, ZS. f. phys. Chem. (B), **38**, 96—118 (1937).