

В. КОНДРАТЬЕВ

**СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ЖИЗНИ
РАДИКАЛА CS**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 VI 1938)

При изучении спектра поглощения газа, отсасываемого из разрядной трубки, наполненной парами серы, мною были обнаружены полосы поглощения с красным оттенением, оказавшиеся принадлежащими радикалу CS. Принадлежность этих полос молекуле CS явствует из следующей таблицы:

| $v''v'$ | $\lambda_{\text{изм}}, \text{Å}$ | $\lambda, \text{Å}$ |
|---------|----------------------------------|---------------------|
| 00 | 2575.3/76.4 | 2575.6/76.7 |
| 01 | 2509.3 | 2509.5 |
| 02 | 2444.9 | 2444.7 |
| 03 | 2385.7 | (2386.0) |

где во втором столбце приведены длины волн кантов полос поглощения, а в третьем — полос испускания, измеренных Кроуфордом и Шерклиффом⁽¹⁾ (система A¹Π—X¹Σ). Близкое совпадение тех и других не оставляет сомнения в их тождестве. Длина волны, отвечающая канту полосы (0''3'), не обнаруженной в спектре испускания CS, вычислена по формуле Деландра, установленной указанными авторами. Два значения длин волн в случае полосы (0''0') относятся к кантам, образуемым R и Q ветвями, как это было показано Джевансом⁽²⁾, а также Кроуфордом и Шерклиффом (loc. cit.). Все четыре полосы поглощения CS образуют характерную для спектров поглощения серию $v''=0 \rightarrow v'$.

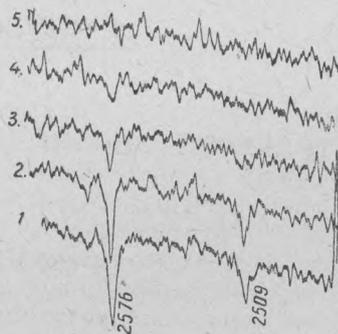
Наряду с указанными полосами мною были обнаружены еще две более слабые полосы, также отнесенные в красную сторону, а именно полосы 2 505.5 и 2 587.8 Å (канты). Эти полосы близко совпадают с полосами испускания CS 2 505.2 и 2 587.3 Å, являющимися по Кроуфорду и Шерклиффу полосами (0'0'') и (0'1'') системы C¹Σ—B¹Σ.

Появление обеих полос в спектре поглощения CS при комнатной температуре показывает, что анализ Кроуфорда и Шерклиффа системы C¹Σ—B¹Σ не соответствует действительности. На самом деле нулевой полосой этой системы очевидно нужно считать полосу 2 587.3. Далее, терм B¹Σ повидимому нужно отождествить с нормальным термом молекулы CS—X¹Σ. Тем самым ставится под сомнение анализ вращательной структуры полос 2 587.3 и 2 674.5 Å, на основании которого Кроуфорд и Шерклифф строят различие термов B¹Σ и X¹Σ. Близкое совпадение колебательной частоты терма C¹Σ, вычисляемой из разности частот, отвечающих кантам полос 2 505.3 и 2 587.3 (1 267 см⁻¹), с колебательной частотой нормального терма

молекулы CS ($1\,278.6\text{ см}^{-1}$) заставляет предполагать взаимное наложение ряда полос (в частности полос $0'0''$ и $1'1''$, $0'1''$ и $1'2''$) в спектре испускания, чему видимо и нужно приписать полученный Кроуфордом и Шерклиффом результат.

Кроме полос CS на некоторых моих снимках видны слабые полосы поглощения сероуглерода. Как это показало ближайшее исследование причины образования CS и CS₂ при пропускании разряда через пары серы, таковой оказалось случайное проникновение в разрядную трубку вазелинового масла из масляной бани, служившей для нагревания серы*.

Обнаружение радикала CS в абсорбционном сосуде, отстоящем от разрядной трубки на расстоянии, большем 100 см, указывает на сравнительно большую химическую устойчивость этого радикала, в известном смысле являющегося аналогом в высокой степени инертной окиси углерода. Некоторое представление о степени устойчивости радикала CS дают приведенные на фигуре микрофотограммы его спектров поглощения, снятых в такой последовательности: 1—спектр, снятый в газе, отсасываемом из разрядной трубки во время ее работы; 2—спектр, снятый через минуту после прекращения разряда и закрытия крана, соединяющего абсорбционный сосуд с насосом; 3—то же через 2 минуты; 4 и 5—через 3 и 4



мин. На этой фигуре видно постепенное уменьшение поглощения со временем—от интенсивных полос на микрофотограммах 1 и 2 до едва различимых на микрофотограмме 5. Отсюда следует, что в условиях описанных опытов (давление порядка 0.05 мм, комнатная температура) средняя продолжительность жизни радикала CS, в известном смысле являющаяся мерой его химической устойчивости, измеряется минутами. При этом необходимо отметить, что в моих опытах не было принято никаких специальных мер, направленных к максимальной очистке аппаратуры. Мною в частности было замечено, что напускание небольшого количества SO₂ в разрядную трубку сильно уменьшает поглощение радикала CS, а следовательно и его концентрацию. Поэтому не исключена возможность того, что в более чистых условиях опыта продолжительность жизни CS окажется значительно большей найденной выше.

Лаборатория элементарных процессов.
Институт химической физики.

Поступило
5 VII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. H. Crawford and W. A. Shurcliff, Phys. Rev., **43**, 766 (1933); **45**, 860 (1934). ² W. Jevons, Proc. Roy. Soc., **117**, 351 (1928).

* Впоследствии указанные полосы поглощения CS были мною также обнаружены в струе CS₂, поступающей из разрядной трубки.