

Е. Г. ТРЕЩОВА и В. М. ТАТЕВСКИЙ

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>8</sub>

(Представлено академиком А. А. Баландиным 10 I 1948)

Углеводороды C<sub>8</sub> очищались в лаборатории проф. М. Д. Тилечеева, там же были определены их физико-химические константы (табл. 1).

Таблица 1

Углеводород	Пределы кипения в °С	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Начальн. темп-ра кристалл. в °С	Чистота * в мол. %
Этилбензол . . . . .	136,5—136,6	0,8669	1,4950	-95,2 ± 0,2	99,4
о-ксилол . . . . .	143,7—144,0	0,8801	1,5055	-26,55 ± 0,1	96,4
т-ксилол . . . . .	137,0—137,5	0,8644	1,4969	—	— **
р-ксилол . . . . .	137,8—137,9	0,8611	1,4952	12,20 ± 0,07	97,2

\* Чистота определялась термическим методом.

\*\* Степень чистоты т-ксилола не была определена из-за малого количества т-ксилола, находившегося в нашем распоряжении.

Работа велась на стеклянном трехпризменном спектрографе „Штейнхель“ с линейной дисперсией  $dl/d\lambda = 0,017$  мм/см<sup>-1</sup> (22 938—20 336 см<sup>-1</sup>). Ширина щели спектрографа составляла 0,1 мм или ~6 см<sup>-1</sup> на спектре. Применялись пластинки „Истмен-Кодак“ II-О и II-F. Возбуждение производилось линией Hg 22 938 см<sup>-1</sup> (светофильтр с KNO<sub>3</sub>). Измерение частот производилось линейной интерполяцией по двум ближайшим линиям железного спектра, снимавшегося с диафрагмой Гартмана. Для сильных и резких линий интерполяция производилась по данным компарирования (компаратор Аббе Цейсса, точность отсчета 0,001 мм), для слабых и нерезких линий — на основании визуальной оценки положения линии комбинационного рассеяния по отношению к двум ближайшим линиям железа. Точность значений частот составляет для сильных, резких линий ±0,5—1 см<sup>-1</sup>, для слабых и нерезких линий ±2—3 см<sup>-1</sup>. На пластинку снимались марки почернения с помощью лампы накала с прямой нитью, температура которой была определена оптическим микропинометром Цейсса. Лампа питалась от стабилизатора напряжения. Применялся ступенчатый ослабитель с смесью ступенями пропускания 2 : 4 : 8 : 15 : 24 : 48 : 100.

Для выражения интенсивностей линий в единой шкале были сняты спектры углеводородов C<sub>8</sub> с циклогексаном, причем дифференциальная интенсивность (на см<sup>-1</sup>) линии циклогексана  $\omega = 801$  см<sup>-1</sup> была принята равной 250 единицам на моль. Спектры фотометрировались на

регистрирующем микрофотометре Цейсса (увеличение  $\sim \times 30$ , ширина щели 0,03 мм или  $\sim 0,06 \text{ см}^{-1}$  на спектре) или на шнель-фотометре Цейсса (увеличение  $\times 21$ , щель 0,12 мм или  $\sim 0,35 \text{ см}^{-1}$  на спектре). С той же настройкой микрофотометра фотометрировались марки почернения при нескольких значениях частот  $\nu_i$ . При построении соответствующих кривых почернения  $A_i$  (рис. 1) интенсивность нормальной лампы, прошедшая через ступень с пропускаемостью 100, принималась за 100 для всех частот  $\nu_i$  (всех кривых почернения  $A_i$ ). Почернение  $S_j$  в спектре при частоте  $\nu_j$  (пика линии) с помощью ближайшей кривой почернения  $A_i$  (в шкале частот  $-\text{см}^{-1}$ ) пересчитывалось на значение полной интенсивности  $J'_{\nu_j}$  в спектре при частоте  $\nu_j$  на единицу площади спектра (или на единицу длины по спектру) по формуле

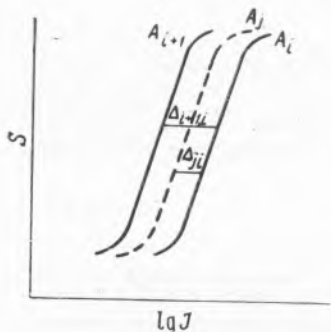


Рис. 1

$$J'_{\nu_j} = 10^{\lg J_{ji}} \frac{1}{100} I_{ii} \frac{1}{f_{ji}} = J_{ji} \frac{1}{100} I_{ii} \frac{1}{f_{ji}}, \quad (1)$$

где  $\lg J'_{ji}$  — значение логарифма интенсивности, отсчитанное непосредственно по соответствующей кривой почернения  $A_i$ ;  $I_{ii}$  — интенсивность излучения нормальной лампы на единицу площади спектра (или единицу длины по спектру), прошедшего через ступень с пропускаемостью 100 при частоте  $\nu_i$ ;  $1/f_{ji}$  — множитель, учитывающий изменение чувствительности пластинки при переходе от  $\nu_i$  к  $\nu_j$ . Дифференциальная интенсивность (на  $\text{см}^{-1}$ )

$$J'_{\nu_j} = C 10^{\lg J_{ji}} I_{ii} \frac{1}{f_{ji}} \left( \frac{dl}{d\nu} \right)_{\nu=\nu_j} = C J_{ji} I_{ii} \frac{1}{f_{ji}} \left( \frac{dl}{d\nu} \right)_{\nu=\nu_j}, \quad (2)$$

где  $dl/d\nu$  — линейная дисперсия как функция частоты  $\nu$ ;  $C$  — постоянная, зависящая от выбора единиц. При вычислении  $I_{ii}$  использовалась формула Вина для  $I_{\nu_i}$  и значение  $d\nu/dl$  как функции  $\nu$ .

$$I_{ii} = I_{\nu_i} \left( \frac{d\nu}{dl} \right)_{\nu=\nu_i} = B \left( \frac{d\nu}{dl} \right)_{\nu=\nu_i} \cdot \nu^3 e^{-h\nu/kT}. \quad (3)$$

Величина  $f_{ji}$  будет

$$f_{ji} = 10^{\Delta_{ji}} I_{ii} / I_{ij}, \quad (4)$$

где  $\Delta_{ji}$  — сдвиг кривой почернения при частоте  $\nu_j$  по отношению к таковой при частоте  $\nu_i$ .

Если  $\nu_j = \nu_i$  то  $f_{ji} = 1$ . Для частот  $\nu_j$ , лежащих между  $\nu_i$  и  $\nu_{i+1}$ , величина  $f_{ji}$  рассчитывалась приближенно, считая, что она линейно меняется с частотой в каждом интервале частот  $\Delta\nu = \nu_{i+1} - \nu_i$ . Например, если  $\nu_i < \nu_j < \frac{\nu_i + \nu_{i+1}}{2}$ , то

$$f_{ji} = 1 + \left( 10^{\Delta_{i+1,i}} \frac{I_{ii}}{I_{i,i+1}} - 1 \right) \frac{1}{\nu_{i+1} - \nu_i} (\nu_j - \nu_i). \quad (5)$$

Истинная интенсивность  $J_{\nu_j}$  самой линии комбинационного рассеяния (исключая фон) находилась как разность между полной интенсивностью  $J'_{\nu_j}$  в спектре, соответствующей пику микрофотограммы с частотой  $\nu_j$  и интенсивностью фона спектра  $J''_{\nu_j}$  при частоте  $\nu_j$ :

$$J_{\nu_j} - J''_{\nu_j} = J'_{\nu_j} = C \left( 10^{\lg J_{ii}} - 10^{\lg J''_{ii}} \right) I_{ii} \frac{1}{f_{ji}} \left( \frac{dl}{d\nu} \right)_{\nu=\nu_j}, \quad (6)$$

$J_{\nu}^0(I)$  — регистрирующий микрофотометр (увеличение  $\sim \times 30$ , щель 0,03 мм или  $\sim 0,06 \text{ см}^{-1}$  на спектре);  $J_{\nu}^0(II)$  — шнель-фотометр (увеличение  $\times 21$ , щель 0,12 мм или  $\sim 0,35 \text{ см}^{-1}$  на спектре)

Этилбензол			о-ксилол			m-ксилол			p-ксилол		
$\omega$	$J_{\nu}^0(I)$	$J_{\nu}^0(II)$	$\omega$	$J_{\nu}^0(I)$	$J_{\nu}^0(II)$	$\omega$	$J_{\nu}^0(I)$	$J_{\nu}^0(II)$	$\omega$	$J_{\nu}^0(I)$	$J_{\nu}^0(II)$
157	150	—	179	144*	119*	170	10	—	170	7	—
242	5	—	238	3	—	302	50**	30*	238	4	—
299	12	—	254	90*	60*	298, b	117**	98**	275	5	—
402	10	—	276	3	—	250	5	—	312, b	113**	91**
434	12*	—	329	3	—	275	29*	25*	336	12	—
487	29**	21*	406	4	—	310, b	11	—	425	3	—
518	6	—	434	6	—	340	3	—	458	155**	159**
556	11**	—	444	4	—	404, b	2	—	494	0	—
587	5	—	505	85**	75*	421	7	—	584	15*	—
620	53**	57*	581	172**	149**	460	20**	15*	621	5	—
748	20	17*	660	4	—	517	90**	62*	645	91**	91**
768	104**	87**	710	9	—	537	153**	132*	670	5	—
799	36	—	733	385**	383**	556?	0	—	697	17*	—
818	36	—	797	7	—	583	18	12*	729?	17*	—
840	21	—	830	16*	—	603	4	—	771	21*	—
861	6	8*	860	14*	7*	647	10*	—	810	122*	—
930	8	—	928	16*	—	727	222**	217**	828	332**	344**
970	42*	23*	985?	67*	—	769	13**	—	930	14*	—
1002, 5	372*	332**	1022	12	—	792?	0	7*	1000	11*	3*
1050	105*	99*	1052	223**	193**	808	10*	—	1037	20*	7*
1064	16*	15*	1105	11	—	830	31*	—	1041	15*	7*
1100, b	5	3*	1153	46*	35*	992	3	27*	1085?	0	—
1155	22*	21*	1159	40*	—	1000	293**	—	1103	20*	12*
1182	15	8*	1222	188**	152**	1036	44*	290**	1133	5	—
1202	86**	71*	1232	50	—	1056	27*	15*	1146	28*	17*
1241	4	—	1288	11	9*	1092	22**	11*	1182	58*	45*
1294	6	—	1375	20	—	1100	19	27*	1205	270**	271**
1325, b	25*	—	1384	107**	85*	1133	17*	—	1249?	0	—
1382	16	—	1397?	—	—	1154	20*	—	1270	6	—
1445, b	23*	20*	1419	12	—	1170	16*	—	1310	36	—
1582	29*	20*	1445, b	29*	29*	1202	27**	9*	1346	4	—
1605	109*	107**	1582	58*	41*	1216	11*	16*	1378	122**	117**
2653	30	—	1607	120*	90*	1250	94**	5*	1445, b	37*	25*
2868	40	—	2814	8	—	1262	37*	70*	1582	30**	21*
2877	85*	—	2830	8	—	1323	6	26*	1618	180**	150**
2899	80	—	2864—	100*	—	1379	92**	—	2458	15*	—
			85	—	—	1426	4	82*	2498?	31*	—
2914	88*	—	2930	246*	—	1445, b	29*	—	2745	30*	—
2942	149*	—	2948	117*	—	1591	47**	21*	2831	57*	—
2966	74*	—	2985	88*	—	1613,	77**	42*	2870	207*	—
3066	264*	—	3031	20	—	2498?	20	65**	2930	361*	—
			3092	90	—		2727	30	2953	170	—
							2822	15	2968	100	—
							2868	145*	3010	247*	—
							2930	280*	3032	240*	—
							3010	75	3056	330*	—
							3032	95			
							3050	285*			

\* — определено фотометрически по одной спектрограмме.

\*\* — определено фотометрически по двум спектрограммам.

? — линия установлена ненадежно (очень слабая, совпадает с линией в спектре Hg-лампы или с сателлитами от линий Hg *f* или *g*).

где  $\lg J''_{ji}$  — логарифм интенсивности фона при частоте  $\nu_j$ , отсчитанный непосредственно с помощью кривой почернения  $A_i$ , по почернению  $S'_j$  фона спектра при частоте  $\nu_j$ . Формула (6) дает относительные дифференциальные интенсивности линий, поскольку постоянные  $C$  в (2) и  $B$  в (3) остаются пока произвольными.

При фотометрировании спектра смеси  $n_0$  молей циклогексана и  $n$  молей углеводорода  $C_8$ , получим:  $J''_{\nu_j} n / J''_{\nu_{801}} n_0 = J_{\nu_j} / J_{\nu_{801}}$ , где  $J_{\nu_j}$  и  $J_{\nu_{801}}$  — дифференциальные интенсивности на моль линии углеводорода  $C_8$  (с частотой  $\nu_j$ ) и линии циклогексана  $\omega = \nu_e - \nu = 801 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Принимая  $J''_{\nu_{801}} = 250$ , получим  $J''_{\nu_j} = 250 \frac{n_0}{n} J_{\nu_j} / J_{\nu_{801}}$ , где  $J''_{\nu_j}$  и  $J''_{\nu_{801}}$  определяются по (6).

Значения  $J''_{\nu_j}$  были определены таким образом из спектров смесей углеводородов  $C_8$  с циклогексаном для нескольких сильных линий каждого углеводорода  $C_8$ . Подставляя определенные таким образом величины  $J''_{\nu_j}$  в (6) вместо  $J_{\nu_j}$ , можно было определить значение произведения ( $BC$ ), и, зная его, рассчитать интенсивности линий в спектре чистого углеводорода  $C_8$ , в единой шкале ( $J''_{\nu_{801}} = 250$ ). Интенсивности ряда более слабых или плохо разрешенных линий оценивались приближенно сравнением на микрофотограмме высот соответствующих пиков с высотами пиков линий, измеренных фотометрически. Данные, полученные фотометрически, даны курсивом в табл. 2. Из табл. 2 видно, что многие интенсивные линии  $p$ - и  $o$ -ксилолов присутствуют как слабые линии в спектре  $m$ -ксилола. Судя по спектру,  $m$ -ксилол мог содержать до 8—9%  $p$ -ксилола и до 10—12%  $o$ -ксилола. Слабые линии в спектре  $m$ -ксилола, соответствующие сильным линиям  $p$ -ксилола или  $o$ -ксилола, являются сомнительными. Если принять, что  $m$ -ксилол содержал около 18—20% примесей, то значения  $J''_{\nu_j}$ , приведенные в табл. 2 для всех линий, принадлежащих самому  $m$ -ксилолу, должны быть умножены на 1,22—1,25.

Значения интенсивности, полученные на регистрирующем приборе, как правило, выше значений, полученных на шнель-фотометре. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, ширина щели при фотометрировании на регистрирующем приборе была выбрана значительно меньше, чем на шнель-фотометре. Во-вторых, при измерении на шнель-фотометре фон учитывался как среднее из ближайших к пику измеряемой линии максимальных отклонений гальванометра справа и слева от пика линии, что в случае линий с перекрывающимися контурами всегда приводит к завышенному значению интенсивности фона и к заниженному значению интенсивности линии. На регистрирующем приборе фон для группы линий с перекрывающимися контурами учитывался интерполяцией по соседним участкам спектра, не содержащим линий с перекрывающимися контурами, что более точно. Повидимому, этим объясняется значительное расхождение в значениях интенсивности для линий 487, 970 и 1182  $\text{см}^{-1}$  этилбензола, линий 254, 860, 1153  $\text{см}^{-1}$   $o$ -ксилола, линий 202, 1036 и 1056  $m$ -ксилола и линий 1000, 1037, 1041, 1103, 1146 и 1582  $\text{см}^{-1}$   $p$ -ксилола. Остальные расхождения обязаны, повидимому, различию в ширине щели приборов и случайным ошибкам измерений.

Данные, полученные на регистрирующем приборе, мы считаем более надежными и точными.