

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ****В. И. Малышев**

ВВЕДЕНИЕ

Уже вскоре после открытия комбинационного рассеяния света и изучения основных законов этого явления Г. С. Ландсберг стал рассматривать это новое явление как метод исследования, позволяющий решать различные физические и химические задачи. В своей статье «Комбинационное рассеяние света и его значение для химических проблем», опубликованной в 1932 г. в журнале «Успехи химии»¹, Г. С. Ландсберг наряду с вопросами, связанными с определением собственных колебаний и исследованием структуры молекул, также указывает на возможность применения комбинационного рассеяния света для исследования межмолекулярных взаимодействий. Он пишет, что при изменении агрегатного состояния «обнаружилось некоторое упирение линий в конденсированных фазах, происходящее, вероятно, вследствие межмолекулярных взаимодействий». И далее: «не исключена возможность применения описываемого метода (метода комбинационного рассеяния.— В. М.) к исследованию вопроса об ассоциации дипольных молекул.

Уже в одной из первых экспериментальных работ, выполненных в 1934 г.² под руководством Г. С. Ландсберга, метод комбинационного рассеяния был применен именно с целью изучения явлений ассоциации дипольных молекул в растворах.

Начиная с 1932 г. и до последних дней своей жизни, вопросу изучения межмолекулярных взаимодействий спектроскопическими методами Г. С. Ландсберг придавал очень большое значение, и большая часть многолетних работ Григория Самуиловича посвящена экспериментальным исследованиям в этом направлении. Причем в первых работах Г. С. Ландсберга и его учеников по исследованию межмолекулярных взаимодействий главным образом использовался метод комбинационного рассеяния, а в последнее время для этих исследований был также привлечен метод инфракрасного поглощения, который в ряде случаев имеет значительные преимущества.

Результаты этих обширных и систематических исследований Г. С. Ландсберга и его учеников являются ценным вкладом в дело изучения межмолекулярных сил и особенно в дело изучения водородной связи.

Настоящая статья ставит своей задачей дать обзор основных работ, выполненных Г. С. Ландсбергом, его учениками и сотрудниками, в направлении изучения межмолекулярных взаимодействий спектроскопическими методами, не претендуя, однако, на полноту освещения всех затронутых вопросов и систематизацию всей литературы.

Сущность спектроскопических методов исследования межмолекулярных взаимодействий состоит в следующем.

Как известно, частоты внутримолекулярных колебаний, наблюдаемые в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения, определяются массами атомов и внутримолекулярными силами, т. е. теми силами, которые связывают отдельные атомы в молекулы. Междумолекулярные силы, действующие между молекулами, могут также оказывать некоторое возмущение и на сами взаимодействующие молекулы, деформируя их, изменяя внутримолекулярные силы и пр. В общем случае это возмущение может изменить частоту собственных колебаний молекул, вызвать уширение линий инфракрасного поглощения или линий комбинационного рассеяния, а также может изменить вероятности переходов, что может проявиться в изменении интенсивности линий или появлении новых линий. Кроме того, междумолекулярные силы могут повести к образованию тех или иных молекулярных комплексов или квазикристаллической структуры, в результате чего возникнет возможность появления новых междумолекулярных колебаний низкой частоты.

Следует отметить, что изучение изменений, происходящих в колебательных спектрах молекул при изменении концентрации раствора или изменении природы растворителя, а в случае газов — при изменении давления, представляет не только чисто физический интерес, но также чрезвычайно существенно для проведения количественных аналитических работ. При наличии отступлений от линейной зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния или оптической плотности в спектрах инфракрасного поглощения от концентрации проведение количественных анализов значительно усложняется и возможно только с помощью градуировочных графиков, построенных по эталонным смесям.

В случае обычных междумолекулярных сил — сил Ван-дер-Ваальса, величина которых много меньше внутримолекулярных сил, эти возмущения невелики, поэтому и изменения частот также должны быть незначительными. Однако экспериментально эти изменения частот наблюдались во многих случаях, и особенно при изменении агрегатного состояния: спектры твердых тел и жидкостей часто заметно отличаются от спектров соответствующих газов при низких давлениях. Также наблюдаются изменения спектров некоторых веществ при растворении их в различных растворителях.

К сожалению, многие из опубликованных работ, посвященных исследованию междумолекулярных сил спектроскопическими методами, и, особенно, ранние работы (см., например, обзоры ^{4, 5, 11}), не носят характера систематических исследований и в ряде случаев в них лишь констатируется факт наличия изменений в спектрах при изменении агрегатного состояния или при растворении.

Особняком в этом отношении стоят лишь работы Уэльша с сотрудниками ⁶⁻⁹, которые систематически исследовали влияние постороннего газа при больших давлениях на полосы инфракрасного поглощения ряда веществ. Авторы делают попытку объяснить наблюдаемые явления с точки зрения индукционного взаимодействия молекул.

Так же выгодно отличаются от большинства опубликованных работ работы Г. С. Ландсберга и его сотрудников по исследованию спектров комбинационного рассеяния твердых тел, жидкостей, растворов и паров. Эти работы показали, что правильный выбор объектов исследования (с точки зрения поставленной физической задачи) и проведение всесторонних и систематических исследований при различных условиях дают возможность сделать далеко идущие выводы относительно механизма водородной связи, являющейся особым видом междумолекулярных сил.

§ 1. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ

Среди веществ, у которых наблюдается изменение частот внутримолекулярных колебаний при изменении агрегатного состояния, особняком стоят вещества, молекулы которых содержат гидроксильную группу $O-H$. Сюда относятся: вода, спирты, фенолы, гликоли и пр. У этих веществ при переходе от парообразной фазы к конденсированной наблюдаются резкие изменения частоты валентного колебания группы $O-H$. Эти изменения частоты группы $O-H$ наблюдаются как в спектрах комбинационного рассеяния, так и в спектрах инфракрасного поглощения в области основного тона и обертонов. Так, например, колебание группы $O-H$ в спектре комбинационного рассеяния жидкой воды характеризуется широкой размазанной полосой шириной около 400 см^{-1} с максимумом около 3460 см^{-1} . В спектре же парообразной воды наблюдается узкая линия частотой $\nu=3654\text{ см}^{-1}$. Таким образом, линия смещена по отношению к максимуму полосы примерно на 200 см^{-1} , что составляет около 6%. Аналогичные явления наблюдаются и у других веществ, содержащих группу $O-H$. Следует отметить, что у этих веществ при переходе от парообразной фазы к жидкой такие значительные изменения частот внутримолекулярных колебаний наблюдаются только для частоты группы $O-H$, тогда как другие частоты, например CH_2 и CH_3 у спиртов, практически не изменяются. Из этого факта можно сделать вывод, что колебание группы $O-H$ наиболее чувствительно к внешним межмолекулярным воздействиям и поэтому оно может быть использовано как индикатор этих воздействий.

С другой стороны, известно (см., например, ^{2, 3, 5}), что вещества, содержащие группу $O-H$, обладают рядом аномальных свойств: повышенные значения измеренного молекулярного веса по сравнению с химической формулой, повышенные значения температур плавления и кипения, нарушение соотношения Дебая, связывающего диэлектрическую постоянную и дипольный момент молекул, и пр. Эти аномалии можно объяснить, если предположить, что между молекулами, содержащими группу $O-H$, действуют относительно большие межмолекулярные силы, приводящие к ассоциации молекул в комплексы. Оценка величины энергии, необходимой для разрыва этих комплексов, выполненная различными физико-химическими и спектроскопическими методами, дает для нее значения от 4 до 8 ккал/моль. Величина этой энергии, конечно, мала по сравнению с энергией внутримолекулярных связей, равной в среднем около 100 ккал/моль, но она в несколько раз больше энергии обычного взаимодействия Ван-дер-Ваальса, составляющей 1—2 ккал/моль.

Таким образом, резкое изменение частоты группы $O-H$, проявляющееся в значительном смещении и уширении линии, одновременно указывает на наличие относительно большого взаимодействия между молекулами, содержащими группу $O-H$, на относительно большую чувствительность группы $O-H$ к этим взаимодействиям и, наконец, на то, что это взаимодействие связано с присутствием у молекул гидроксильных групп и осуществляется благодаря взаимодействию этих групп.

Этот особый тип межмолекулярных взаимодействий и носит название водородной связи.

Следует отметить, что водородная связь образуется не только между молекулами, содержащими группы $O-H$, но также и между молекулами, содержащими группы $F-H$, $N-H$, а иногда и группы $S-H^2$. И, наконец, следует указать, что водородная связь может образоваться и между молекулами различной природы, если одна из молекул содержит одну из указанных групп, а другая молекула содержит атом кислорода или

азота. Кроме того, водородная связь может образовываться не только между отдельными молекулами, но также и в пределах одной молекулы, если эта молекула содержит необходимые для образования этой связи группы атомов. Поэтому различают междумолекулярную и внутримолекулярную водородные связи. Класс веществ, у которых может иметь место образование водородной связи, довольно велик, и поэтому изучение ее представляет большой интерес.

Исследование водородной связи может производиться различными физическими и химическими методами (см., например, ²). Однако спектроскопические методы исследования имеют ряд преимуществ, так как позволяют наблюдать ряд деталей, недоступных другим методам.

Как уже указывалось, водородная связь, приводящая к ассоциации молекул, вызывает заметное возмущение колебания группы O—H, проявляющееся в смещении и уширении частоты этого колебания. Следовательно, эти изменения частоты по сравнению с частотой группы O—H изолированных молекул являются спектроскопическими признаками водородной связи. Поскольку эти спектроскопические признаки проявляются как в спектрах комбинационного рассеяния, так и в спектрах инфракрасного поглощения, то оба метода могут быть использованы для изучения водородной связи.

Число работ, посвященных исследованию водородной связи спектроскопическими методами, и особенно методами инфракрасного поглощения, очень велико. Не ставя своей целью детальное рассмотрение этих работ, а также работ, касающихся теории водородной связи, мы в дальнейшем ограничимся в основном обзором экспериментальных работ Г. С. Ландсберга и его школы *).

§ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОЛЕБАНИЕ ГРУППЫ O—H

В работах Г. С. Ландсберга и С. А. Ухолина ^{12, 13, 14} исследовалось изменение частоты линий комбинационного рассеяния группы O—H воды и метилового спирта при постепенном повышении температуры жидкости, т. е. при постепенном увеличении среднего расстояния между молекулами, вызванном уменьшением плотности при нагревании. Эти работы не ограничивались лишь исследованием спектров комбинационного рассеяния жидкой фазы, а ставилась задача проследить изменение частоты группы O—H при переходе от жидкого состояния к газообразному через критическую точку. Несмотря на большие экспериментальные трудности, связанные с малой интенсивностью спектров, с большими давлениями и высокой температурой, авторам удалось данную работу успешно дополнить.

Результаты, полученные ими, можно кратко сформулировать следующим образом. По мере увеличения среднего расстояния между молекулами, вызванного уменьшением плотности, широкая полоса, характеризующая ассоциированные молекулы, смещается в сторону более высоких частот и одновременно сужается. При этом у воды сужение полосы более значительно, чем у метилового спирта, что, по мнению авторов (см. также ¹⁵), связано с более сложной ¹⁶, по сравнению со спиртом, структурой воды, которая упрощается по мере возрастания температуры. В случае воды смещение максимума практически заканчивается при температуре около $t = 200^\circ \text{C}$, когда плотность воды равна 0,86. При этом частота максимума равна $\nu \approx 3530 \text{ см}^{-1}$, и она не изменяется при дальнейшем повышении температуры, в том числе и при переходе через крити-

*) Обзоры работ по водородной связи можно найти в ^{2, 10, 11}.

ческую точку, хотя плотность воды изменяется очень значительно от $\rho = 0,86$ при $t = 200^\circ \text{C}$ до $\rho = 0,33$ в критической точке. Существенно, что переход через критическое состояние не сопровождается какими-либо заметными изменениями в спектре. В стадии перегретого пара, т. е. при дальнейшем уменьшении плотности, в спектре по-прежнему наблюдается широкая полоса, указывающая на наличие ассоциированных молекул. И только при плотности $\rho = 0,096$ наряду с широкой полосой ассоциированных молекул с максимумом $\nu = 3530 \text{ см}^{-1}$ появляется резкая линия частоты $\nu = 3645 \text{ см}^{-1}$, которая наблюдается в спектре пара воды при низком давлении и которая характеризует колебание группы O—H изолированных молекул. Наконец, при дальнейшем уменьшении плотности полоса исчезает и остается лишь линия изолированных молекул, которая при очень малых плотностях становится двойной. Результаты измерения частот колебания группы O—H приведены в таблице I.

Таблица I

Изменение частоты группы O—H воды в зависимости от плотности и температуры

°C	Плотность	Частота, см^{-1}	Примечание
60	0,98	3448	Полоса
130	0,93	3497	»
200	0,86	3524	»
260	0,78	3520	»
300	0,70	3530	»
320	0,66	3528	»
350	—	3530	»
380	0,33	3530	Критическое состояние. Полоса
360	0,133	3536	Полоса
350	0,096	3530	Полоса
		3646	Линия
330	0,055	3646	Линия, полоса отсутствует
310	0,025	3645	Линия
250	0,0135	3639	Двойная линия
		3653	
200	0,007	3639	Двойная линия
		3653	

В случае метилового спирта наблюдаемые изменения в спектре комбинационного рассеяния аналогичны тому, что имеет место в спектре воды, только появление линии изолированных молекул и стадия сосуществования полосы и линии наблюдается при больших значениях плотностей: при $\rho = 0,58$, когда вещество находится еще в жидкой фазе. Это различие в величине плотности связано с более сложной структурой молекулы спирта по сравнению с молекулой воды. Группа CH_3 спирта как бы экранирует гидроксильную группу и тем самым препятствует осуществлению необходимой для образования водородной связи взаимной ориентировки гидроксильных групп. Результаты измерений приведены в таблице II.

Следует отметить, что и в случае метилового спирта критическая точка также не выделяется какими-либо изменениями в виде спектра.

В обзорной работе¹⁵ Г. С. Ландсберг подчеркивает, что в этих экспериментах при непрерывном изменении плотности не наблюдается непрерывного перехода полосы ассоциированных молекул в линию изолированных молекул и что наблюдаемое сосуществование полосы и линии, разделенных конечным интервалом частот, указывает на наличие равновесного

Таблица II

Изменение частоты группы О—Н метилового спирта в зависимости от плотности и температуры

°С	Плотность	Частота, см^{-1}	Примечание
20	0,78	3402	Полоса
50	0,76	3427	»
100	0,71	3473	»
140	0,66	3507	»
190	0,57	3535	»
260	0,27	3670	Критическое состояние. Линия
220	0,07	3672	Линия
200	0,04	3672 } 3684 }	Двойная линия
190	0,03	3672 } 3684 }	Двойная линия
160	0,015	3672 } 3684 }	Двойная линия

Таблица III

Частота гидроксильной группы этилового спирта

°С	Плотность	Частота максимума, см^{-1}	Смещение максимума от линии пара см^{-1}	Ширина полосы, см^{-1}	Примечание
+ 20	0,79	3428	242	350	Переохлажденная жидкость Кристаллическое состояние
- 70	0,86	3320	350	325	
-112	0,90	3310	360	300	
-190	1,0	3282	378	270	
-190	1,0	3282	378	260	

Таблица IV

Частота гидроксильной группы метилового спирта

°С	Плотность	Частота максимума, см^{-1}	Смещение максимума от линии пара см^{-1}	Ширина полосы, см^{-1}	Примечание
+260°	0,27	3670	—	—	Критическое состояние
+20	0,79	3428	242	350	
-40	0,83	3380	290	332	
-70	0,86	3330	340	298	

состояния между изолированными и ассоциированными молекулами. Изменение температуры приводит лишь к смещению этого равновесия, но не приводит к постепенному расслаблению связей между ассоциированными молекулами.

В указанных работах^{12, 13, 14, 15} делается также оценка влияния среднего расстояния между молекулами на частоту колебания группы О—Н. В случае воды уменьшение плотности от $\rho=1$ до $\rho=0,06$ приводит к увеличению среднего расстояния от 3 Å до 8 Å, но в этом интервале в спектре наблюдается широкая полоса и, следовательно, большая часть молекул находится в ассоциированном состоянии. Дальнейшее увеличение среднего расстояния приводит к появлению изолированных молекул, и при расстояниях, превосходящих 10 Å, все молекулы практически являются изолированными, т. е. не ассоциированными.

Эти исследования влияния плотности и температуры на частоту колебания группы О—Н были продолжены И. А. Яковлевым¹⁶ в область низких температур и распространены на жидкое, стекловидное и кристаллическое состояние. Исследовались спектры комбинационного рассеяния метилового спирта в интервале температур от $+20^\circ\text{C}$ до -70°C и этилового спирта в интервале от $+20^\circ\text{C}$ до -190°C , причем при температуре -190°C этиловый спирт мог находиться как в стекловидном (переохлажденном), так и в кристаллическом состоянии.

Результаты измерений положения максимума полосы ассоциированных молекул и ее полуширины приведены в таблицах III и IV.

Результаты этих исследований можно кратко формулировать следующим образом: по мере понижения температуры частота максимума полосы уменьшается и одновременно уменьшается ее ширина. Интересно отметить, что переход от жидкого состояния к твердому (от переохлажденной жидкости к кристаллическому состоянию) не сопровождается какими-либо скачкообразными изменениями спектра; уменьшение частоты и уменьшение ширины полосы происходит при этом переходе непрерывно в соответствии с изменением плотности и температуры.

Следует отметить, что результаты исследований Ландсберга и Ухолина¹³ и Яковлева¹⁶ зависимости ширины полосы от температуры являются как бы противоречивыми. А именно, в опытах Ландсберга и Ухолина ширина полосы уменьшалась с повышением температуры, тогда как в опытах Яковлева ширина полосы уменьшалась с понижением температуры. Однако, по-видимому, это противоречие лишь кажущееся, так как наблюдаемые эффекты обуславливались различными факторами. Уже в работе Яковлева¹⁶ и в более определенной форме в работе Ландсберга и Барышанской¹⁷ высказывается предположение, что уширение полосы О—Н является вторичным эффектом и обусловлено флуктуациями взаимных расположений молекул, связанных водородной связью*). При этих предположениях понижение температуры должно вести к уменьшению ширины полосы, что и имеет место в опытах Яковлева, а также в опытах Ландсберга и Барышанской¹⁷. Кроме того, наблюдаемая полоса может быть сложной вследствие наложения отдельных полос, принадлежащих различным ассоциированным комплексам (см. § 4, в), отличающимся величиной энергии связи. При изменении температуры изменяется

*) Здесь и дальше истолкование наблюдаемых явлений дается с позиций «флуктуационной» теории, высказанной Г. С. Ландсбергом, которая позволяет удовлетворительно объяснить все экспериментальные факты. Аналогичная попытка делается также в рамках «преддиссоциационной» теории^{11, 43}, предложенной Б. И. Степановым. Обе эти теории являются качественными и имеющиеся экспериментальные факты пока не дают достаточных оснований для отказа от флуктуационной теории. Не исключено, что в действительности при образовании водородной связи одновременно играют роль как флуктуационные, так и преддиссоциационные эффекты.

относительное число комплексов различного типа, что и приводит к изменению формы, ширины и положения результирующей полосы. В опытах Ландсберга и Ухолина¹³ эффект уширения полосы вследствие повышения температуры, по-видимому, перекрывается эффектом сужения полосы за счет упрощения структуры жидкости, т. е. за счет изменения относительного числа различных ассоциированных комплексов. Это предположение находит подтверждение в ряде работ^{13, 19}, в том числе и наших по исследованию зависимости спектров инфракрасного поглощения растворов спиртов в нейтральных растворителях от температуры и концентрации (см. ниже, § 4, в).

§ 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛАХ

В исследованиях зависимости спектров комбинационного рассеяния спиртов и воды от плотности и температуры^{12, 13, 16} удалось установить, что плотности, а следовательно и величина среднего расстояния между молекулами, существенным образом влияют на ассоциацию молекул благодаря образованию водородной связи. Однако результаты этих исследований носят лишь качественный характер и не позволяют более точно установить те минимальные расстояния между молекулами, при которых происходит образование водородной связи. С целью решения этого важного вопроса Г. С. Ландсбергом и Ф. С. Барышанской¹⁷ предпринято исследование спектров комбинационного рассеяния ряда кристаллов, молекулы которых содержат гидроксильные группы и для которых из рентгеноструктурных данных известны расстояния между взаимодействующими группами — группами ОН. В качестве объектов исследования были выбраны безводные гидроксиды металлов: LiOH, NaOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ и В(ОН)₃. Следует отметить, что с экспериментальной стороны эти исследования являются чрезвычайно трудными, так как избранные вещества представляют собой мелкокристаллические порошки, и поэтому обычные методы получения спектров комбинационного рассеяния здесь не применимы. Однако после ряда проб авторам удалось разработать необходимую методику, названную ими методом диффузного отражения, которая позволила уверенно получать спектры комбинационного рассеяния гидроксильной группы при экспозициях от нескольких минут для NaOH до нескольких часов для В(ОН)₃.

Результаты измерения частот линий группы О—Н приведены в таблице V.

Таблица V

Вещество	Расстояние между соседними кислородами, Å	Частота ν колебания О—Н см ⁻¹	Характеристика спектра
LiOH	3,55; 3,05	3630	Резкая линия
NaOH	Больше чем у LiOH	3630	» »
Mg(OH) ₂	3,13; 3,25	3640	» »
Ca(OH) ₂	3,2	3610	» »
Sr(OH) ₂	Больше, чем у Mg(OH) ₂	3600	» »
В(ОН) ₃	2,70	{ 3170 3240	Две уширенные полоски
H ₂ O лед	2,76	3400	Широкая полоса
H ₂ O пар	—	3645	Резкая линия

Как видно из этой таблицы у всех исследованных безводных гидроксидов, за исключением В(ОН)₃, колебание О—Н характеризуется рез-

кой линией, частота которой лежит в пределах $\nu=3600-3640$ см^{-1} (рис. 1) *), что близко к частоте парообразной воды $\nu=3645$ см^{-1} и спирта $\nu=3670$ см^{-1} . В спектре же $\text{В}(\text{ОН})_3$ наблюдаются две значительно

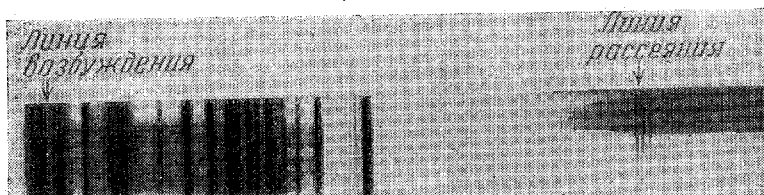


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния кристалла $\text{Mg}(\text{ОН})_2$.

смещенные полосы $\nu=3170$ см^{-1} и $\nu=3240$ см^{-1} , ширина которых около 100 см^{-1} (рис. 2). Таким образом, имеет место существенное отличие спектра $\text{В}(\text{ОН})_3$ от всех остальных исследованных гидроксидов и на основании принятого нами спектроскопического признака водородной связи можно утверждать, что лишь в кристаллах $\text{В}(\text{ОН})_3$ имеет место образование водородной связи.

Если сопоставить полученные данные о виде спектра $\text{O}-\text{H}$ с рентгеноструктурными данными о расстоянии между соседними кислородами

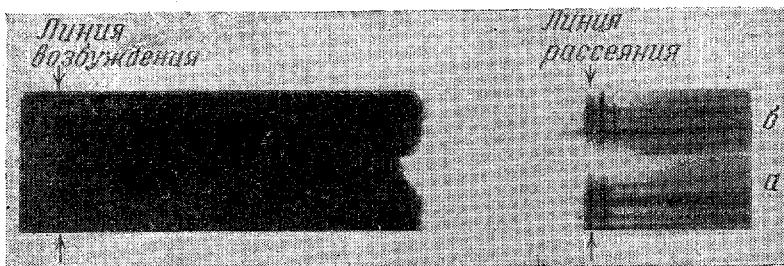


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния кристалла $\text{V}(\text{ОН})_3$:
а — при $T=290^\circ$ К, б — при $T=100^\circ$ К.

R_{CO} (второй столбец табл. V) в соответствующем кристалле, то можно прийти к выводу, что водородная связь образуется лишь в тех случаях, когда расстояние между кислородами соседних гидроксидов меньше 3 \AA . Этот вывод является чрезвычайно существенным.

Причину того, что из всех исследованных кристаллов лишь у $\text{В}(\text{ОН})_3$, а также у воды расстояние между кислородами меньше 3 \AA , авторы видят в том, что все остальные кристаллы являются ионными и дополнительное электростатическое отталкивание ионов ведет к увеличению расстояния между гидроксильными группами и, следовательно, к отсутствию водородной связи.

При исследовании спектров комбинационного рассеяния водных растворов ряда щелочей (NaOH , RbOH , KOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2$) было найдено, что в спектре, наряду с широкой полосой воды, также наблюдается резкая линия $\nu=3624$ см^{-1} , принадлежащая, по-видимому, невозмущенному колебанию $\text{O}-\text{H}$ иона $(\text{OH})^-$, так как частота этой линии близка к частоте линии, наблюдаемой в кристаллических гидроксидах. Наличие невозмущенного колебания $\text{O}-\text{H}$ иона $(\text{OH})^-$ в водном растворе также, ве-

*) В этих исследованиях в качестве возбуждающей линии использовались ртутные линии $\lambda=3650 \text{ \AA}$, $\lambda=3655 \text{ \AA}$ и $\lambda=3663 \text{ \AA}$ и поэтому комбинационные линии также были тройными и соответствующей относительной интенсивности.

роятно, связано с своеобразным экранирующим действием заряда иона, который препятствует осуществлению необходимой благоприятной ориентации гидроксильных групп молекул воды и иона $(OH)^-$.

В спектрах комбинационного рассеяния кристаллогидратов гидроокисей, т. е. гидроокисей с несколькими молекулами кристаллизационной воды, вместо резких линий частоты $\nu=3600-3640 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются несколько уширенные и смещенные линии группы $O-H$. Например, в спектре безводного $LiOH$ частота полосы $\nu=3630 \text{ см}^{-1}$, а в спектре $LiOH \cdot H_2O$ $\nu=3560 \text{ см}^{-1}$; у $Sr(OH)_2$ безводного $\nu=3610 \text{ см}^{-1}$, а у $Sr(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ $\nu=3495 \text{ см}^{-1}$, причем в последнем случае, кроме линии $\nu=3495 \text{ см}^{-1}$, также наблюдается широкая полоса, принадлежащая, вероятно, колебаниям $O-H$ молекул кристаллизационной воды. Таким образом, наличие молекул кристаллизационной воды приводит к некоторому возмущению колебаний $O-H$ группы гидроксидов; что свидетельствует о некотором, хотя и слабом взаимодействии типа водородной связи и о том, что в этом случае расстояние между гидроксильными группами меньше 3 \AA . К сожалению, отсутствие надежных рентгеноструктурных данных для этих кристаллогидратов не позволяет проверить достоверность сделанного предположения.

Особый интерес представляют исследования Г. С. Ландсберга и Ф. С. Барышанской^{17, 20} спектров комбинационного рассеяния различных кристаллов (у которых имеет место образование водородной связи) при различных температурах.

Как уже отмечалось, в опытах И. А. Яковлева¹⁶ понижение температуры спиртов вызвало уменьшение частоты максимума полосы группы

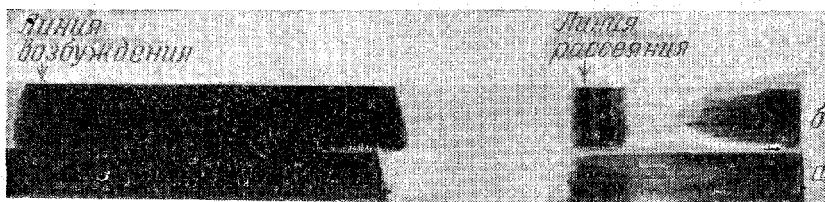


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния кристалла $CuSO_4 \cdot 5H_2O$:
 а — при $T=290^\circ \text{ K}$, б — при $T=100^\circ \text{ K}$.

$O-H$ и уменьшение ее ширины. Но в этих опытах исследуемое вещество было в жидкой фазе и понижение температуры одновременно приводило к значительному увеличению плотности, т. е. к уменьшению среднего расстояния между молекулами, что в свою очередь могло приводить к изменению типа ассоциации молекул, вызывая при этом изменение частоты максимума полосы и ее ширины. Иначе говоря, в опытах Яковлева наблюдался нечистый температурный эффект. В случае же кристаллов, расстояния между гидроксильными группами — более определенные и нельзя ожидать, что при понижении температуры мог изменяться тип ассоциации.

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы, у которых колебание $O-H$ характеризуется широкой и смещенной полосой. В первую очередь исследовались кристаллы $V(OH)_3$. При температуре 400° K в спектре этого вещества наблюдается широкая, сильно смещенная полоса с двумя максимумами, соответствующими двум частотам валентного колебания группы $O-H$, как это следует из характера симметрии молекулы $V(OH)_3$. При понижении температуры максимумы полосы разделяются все более и более отчетливо и при температуре 100° K они превращаются в две резкие линии $\nu=3170 \text{ см}^{-1}$ и $\nu=3240 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2).

Аналогичные результаты были получены Г. С. Ландсбергом и Ф. С. Барышанской²⁰ при исследовании спектров кристаллов, содержащих кристаллизационную воду (рис. 3). В этих исследованиях применялась специальная методика, позволявшая изменять температуру исследуемых образцов в очень широких пределах: от комнатной температуры до температуры жидкого гелия (4° К). Результаты исследований представлены в таблице VI.

Таблица VI*)

Вещество	Характер спектра при температуре		
	293° К (комнатная температура)	100° К (жидкий воздух)	4° К (жидкий гелий)
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Широкая полоса с максимумами около 3300, 3380 и 3450	3355 — линия 3405 — линия 3440 — линия 3480 — линия	3355 **) — линия 3405 — линия 3440 — линия 3480 — линия
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Широкая полоса от 3000 до 3500 с максимумами около 3200 и 3470	3105 — линия 3180 — полоска $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ 3370 — линия 3475 — линия	3110 **) — линия 3185 **) — линия 3338 — линия 3370 — линия 3475 — линия
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Широкая полоса от 3100 до 3500 с максимумом около 3400	3200 — линия 3275 — линия 3365 — линия	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Широкая полоса от 3185 до 3550 с максимумом около 3230	3170 — линия 3425 — линия	
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Широкая полоса с максимумами около 3350 и 3520	3340 — линия 3385 — линия 3540 — линия	
$\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Широкая полоса с максимумами около 3220 и 3440	3230 — линия 3525 — линия	
$\text{CdNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Широкая полоса с максимумом около 3470	3240 — линия 3310 — линия 3350 — линия 3430 — линия 3520 — линия	

*) Частоты в см^{-1} , точность $\sim 5 \text{ см}^{-1}$.
 **) Линия при 4° К немного уже, чем при 100° К.

Как видно из этой таблицы, широкая полоса, характеризующая возмущенные колебания O—H, при понижении температуры до температуры жидкого воздуха распадается на ряд отдельных узких полос, ширина которых в ряде случаев продолжает уменьшаться и при дальнейшем понижении температуры до температуры жидкого гелия, но частота при этом остается неизменной.

Существенно, что уменьшение ширины полос с понижением температуры не сопровождается изменением их частоты; частоты линий, на которые распадается широкая полоса, остаются смещенными по отношению к частоте невозмущенного колебания группы O—H, указывая на наличие такого же возмущения, как и при более высоких температурах. Эти убедительные эксперименты позволили Г. С. Ландсбергу и Ф. С. Барышанской рассматривать уширение линии колебания O—H при образовании

водородной связи как вторичный эффект, обусловленный флуктуацией взаимных расположений взаимодействующих молекул вследствие теплового движения. Основным же признаком водородной связи является смещение частоты возмущенного колебания О—Н от частоты О—Н изолированных молекул. Чем меньше расстояние R_{OO} между кислородом гидроксильной группы одной молекулы и возмущающим кислородом другой молекулы, тем больше величина возмущения и тем больше смещение частоты О—Н. Например, для кристалла $B(OH)_3$ $R_{OO} \approx 2,7 \text{ \AA}$, $\nu = 3240 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 3170 \text{ см}^{-1}$, для KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$ $R_{OO} = 2,54 \text{ \AA}$, $\nu = 2800 \text{ см}^{-1}$ и т. д.

С другой стороны, смещение частоты О—Н при возмущении атомом кислорода другой молекулы свидетельствует об изменении силовой постоянной связи О—Н и изменении равновесного расстояния между атомами О и Н. Если воспользоваться эмпирическим соотношением Бэджера²³:

$$k_0 (r_e - d_{ij})^3 = 1,86 \cdot 10^5,$$

где k_0 — силовая постоянная, которая может быть найдена из численного значения частоты возмущенного колебания, r_e — междуядерное расстояние (в данном случае расстояние r_{O-H}) и d_{ij} — постоянная, равная по Бэджеру для связи О—Н $0,335 \text{ \AA}$, то можно оценить величину r_{O-H} и изменение этого расстояния при различных величинах возмущения. Так для невозмущенного колебания О—Н ($\nu = 3650 \text{ см}^{-1}$) $r_{O-H} = 0,97 \text{ \AA}$; для возмущенного колебания, имеющего частоту $\nu = 3200 \text{ см}^{-1}$, $r_{O-H} = 1,018 \text{ \AA}$, для $\nu = 2800 \text{ см}^{-1}$ $R_{OO} = 1,08 \text{ \AA}$ и т. д.

Предположение о зависимости величины смещения частоты возмущенного колебания от расстояния R_{OO} позволяет объяснить причину наблюдаемого расщепления широкой полосы О—Н на ряд узких линий при охлаждении. Можно допустить, что в кристаллах, молекулы которых содержат несколько молекул кристаллизационной воды, расстояния R_{OO} между отдельными гидроксильными группами и возмущающими кислородными атомами не одинаковы, а имеют несколько различных значений. Тогда каждому значению R_{OO} соответствует определенное смещение частоты, и набор значений R_{OO} определяет число наблюдаемых при охлаждении возмущенных частот.

Наконец, Г. С. Ландсбергом и Ф. С. Барышанской были произведены и другие эксперименты²⁰, которые с еще большей убедительностью подтверждают зависимость величины смещения частоты возмущенного колебания О—Н от расстояния R_{OO} . Речь идет об исследованиях зависимости частоты возмущенного колебания О—Н кристалла от величины R_{OO} , если последнее изменяется за счет теплового расширения кристалла. Так как коэффициент термического расширения кристаллов сильно уменьшается с понижением температуры, то область низких температур для этих опытов оказывается непригодной, хотя в этой области линии О—Н и наиболее узки, что облегчает наблюдение их смещения. Поэтому в качестве объекта исследования был выбран кристалл природного гидраргилита $Al(OH)_3$, у которого уже при комнатной температуре наблюдаемые четыре линии группы О—Н достаточно узки и имеют частоты:

$$\nu_a = 3370 \text{ см}^{-1}, \quad \nu_b = 3445 \text{ см}^{-1}, \quad \nu_\gamma = 3530 \text{ см}^{-1} \quad \text{и} \quad \nu_\delta = 3624 \text{ см}^{-1}.$$

Уже сами значения этих частот позволяют предполагать, что частота ν_δ характеризует невозмущенное колебание О—Н и, следовательно, относится к связям, где $R_{OO} > 3 \text{ \AA}$, а остальные частоты характеризуют возмущенные колебания и для них $R_{OO} < 3 \text{ \AA}$ и чем меньше частота, тем меньше R_{OO} . Анализ кристаллографических и рентгеноструктурных данных кристалла $Al(OH)_3$ действительно показывает, что в элементарной ячейке

этого кристалла имеются расстояния как больше 3 \AA , так и меньше 3 \AA ($\sim 2,8 \text{ \AA}$).

Спектры комбинационного рассеяния кристалла $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученные при температурах 100° , 290° и 420° K , показывают, что частота $\nu_8 = 3624 \text{ см}^{-1}$ невозмущенного колебания не изменяется при изменении температуры. Частота $\nu_7 = 3530 \text{ см}^{-1}$ увеличивается примерно на 11 см^{-1} при изменении температуры от 290° K до 420° K , практически не изменяя своей ширины. Частоты $\nu_a = 3370 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_b = 3445 \text{ см}^{-1}$, соответствующие значительному возмущению колебания O—H , при повышении температуры обнаруживают заметное уширение и увеличение частоты. Таким образом, невозмущенные или слабо возмущенные колебания O—H мало чувствительны как к изменению температуры, так и к изменению расстояния R_{OO} . Возмущенные же колебания, характеризующиеся значительно смещенной частотой колебания O—H , претерпевают большие изменения при изменении температуры и расстояния R_{OO} .

Встречаются, однако, случаи, когда приведенное объяснение причин уширения возмущенных колебаний O—H не находит подтверждения. Это относится, например, к кристаллам сегнетоэлектриков: сегнетовой соли, KN_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Комбинационные спектры этих кристаллов были исследованы в работах Г. С. Ландсберга и его сотрудников^{20, 21, 22}. В спектре сегнетовой соли при комнатной температуре колебание O—H характеризуется широкой полосой в области $3200\text{—}3300 \text{ см}^{-1}$ и тремя диффузными полосками $\nu = 3400 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 3470 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 3535 \text{ см}^{-1}$. В спектре KN_2PO_4 найдены две широкие, сильно смещенные полосы с максимумами при $\nu \approx 2800 \text{ см}^{-1}$ и $\nu \approx 2500 \text{ см}^{-1}$, ширина которых составляет около 350 см^{-1} . При понижении температуры до 100° K диффузные полоски сегнетовой соли сужаются и становятся резкими линиями с частотами $\nu = 3390 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 3455 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 3530 \text{ см}^{-1}$, в то время как широкие полосы как сегнетовой соли, так и KN_2PO_4 практически не изменяют своего положения и ширины. Аналогичные явления наблюдались и у кристалла $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Дальнейшее понижение температуры сегнетовой соли до 4° K не вносит каких-либо дополнительных изменений в спектр. Таким образом, в случае сегнетоэлектриков наблюдаемое уширение линий возмущенных колебаний O—H не находит себе объяснения с точки зрения флуктуационной теории, и не исключено, что причина этого уширения имеет другую природу и связана с специфическими свойствами сегнетоэлектриков. Была сделана попытка воздействовать на колебания O—H путем поляризации сегнетоэлектрика при наложении на кристалл электрического поля. Однако эксперименты показали²¹, что наложение электрического поля на кристалл сегнетовой соли при температурах как выше, так и ниже точки Кюри не приводит к каким-либо изменениям в спектре частот группы O—H .

§ 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ПУТЕМ РАСТВОРЕНИЯ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРУППУ O—H , В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Исследования влияния плотности и температуры на частоту колебания O—H убедительно показали, что смещение частоты этого колебания вызывается возмущающим действием гидроксильных групп соседних молекул через образование водородной связи. С другой стороны, эти исследования показали, что гидроксильная группа представляет удобный объект для изучения межмолекулярных взаимодействий и поэтому она может быть использована для решения более широкой задачи изучения межмолекулярных взаимодействий, не ограничиваясь взаимодействиями одинаковых молекул. Растворяя вещества, содержащие группу O—H , в соответствующих растворителях, можно осуществить изоляцию одной

молекулы, содержащей О—Н, от другой, а изменяя природу растворителя, исследовать воздействие на колебание О—Н молекул растворителя. На этом пути открывается возможность изучить, какие особенности окружающих молекул играют основную роль при подобных взаимодействиях.

Из вышеизложенного становится очевидным, что при проведении подобных исследований исследуемое вещество должно быть выбрано так, чтобы оно растворялось в возможно большем числе разнообразных растворителей и в то же время чтобы оно было достаточно простым по своему химическому составу. Поэтому обычно в качестве таких объектов исследования выбирают одноатомные спирты и в первую очередь простейший из них — метиловый спирт CH_3OH .

Этими же соображениями руководствовался и Г. С. Ландсберг в своих обширных и систематических исследованиях спектров комбинационного рассеяния растворов, выполненных им и автором настоящей статьи ^{24, 25, 26, 27, 28, 29}.

Основные результаты этих исследований излагаются ниже.

а) Исследование растворов метилового спирта в нейтральных растворителях

Если взаимодействие между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя мало, то можно ожидать, что при изменении концентрации растворенного вещества будут наблюдаться эффекты, близкие к тем, которые наблюдались в опытах при изменении плотности чистого вещества. Действительно, в спектре комбинационного рассеяния 1%-ного (по объему) раствора метилового спирта CH_3OH в CCl_4 вместо широкой полосы с максимумом при $\nu=3370 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемой у чистого спирта, наблюдается резкая линия частоты $\nu=3647 \text{ см}^{-1}$ шириной $\sim 18 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4), которая по своей ширине и положению приближается к линиям, наблюдаемым в спектре паров спирта. Это

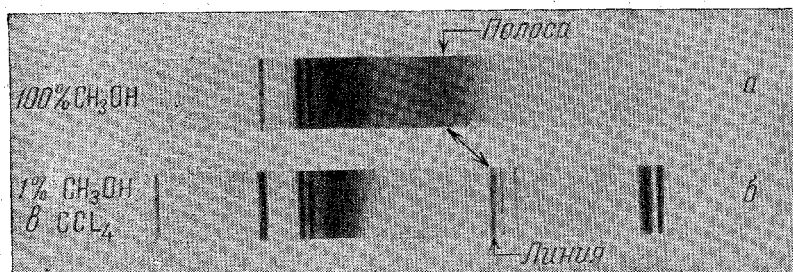


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния чистого жидкого метилового спирта (а) и 1%-ного раствора метилового спирта в CCl_4 (б).

дает основание считать, что поведение молекул спирта в 1%-ном растворе в CCl_4 сходно с поведением их в газообразной фазе. Однако частота линии О—Н, наблюдаемой в растворе, отличается от частоты линии пара, где она имеет значение $\nu=3672 \text{ см}^{-1}$, т. е. имеет место смещение на 25 см^{-1} . Очевидно, это смещение есть результат взаимодействия между молекулами спирта и молекулами CCl_4 .

В спектре 2%-ного раствора CH_3OH в CCl_4 наблюдаются такие же резкие линии и той же частоты, что и в спектре 1%-ного раствора, но кроме того, наблюдаются следы широкой полосы, которая по своему положению, форме и ширине близка к полосе чистого 100%-ного спирта. В спектре 5%-ного раствора интенсивность этой полосы становится уже

значительной (рис. 5). Так как широкая смещенная полоса характеризует возмущенное колебание O—H ассоциированных молекул спирта, то наличие в спектре 5%-ного раствора и линии и полосы указывает на то, что в таком растворе имеет место одновременное сосуществование изолированных молекул спирта и молекул, ассоциированных в комплексы. Следует отметить, что в 5%-ном растворе «плотность» растворенного спирта еще невелика ($\rho=0,039$) и соответствует плотности газообразного спирта и что при этом на одну молекулу спирта приходится около восьми молекул растворителя. Но, тем не менее, в таких условиях уже имеется значительная ассоциация молекул спирта. Последнее указывает на то, что силы взаимодействия между молекулами спирта значительно больше сил взаимодействия между молекулами спирта и молекулами CCl_4 . При дальнейшем увеличении концентрации спирта (10—20—50%) интенсивность линии уменьшается, а интенсивность полосы увеличивается, т. е. равновесие между изолированными молекулами и молекулами, ассоциированными в комплексы, смещается в сторону увеличения числа последних. В 50%-ном растворе число молекул спирта в два раза больше, чем



Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния 5%-ного раствора метилового спирта в CCl_4 .

молекул растворителя. Однако наличие в спектре этого раствора резкой линии указывает на то, что и в этих условиях, когда уже нельзя говорить об окружении молекул спирта только одними молекулами растворителя, существуют молекулы спирта, у которых колебание O—H не возмущено, т. е. неассоциированные молекулы. Очевидно, такое положение возможно лишь в том случае, если предположить, что образование водородной связи, сопровождающееся возмущением колебания O—H, происходит лишь при определенной взаимной ориентации взаимодействующих молекул и не определяется только расстоянием между этими молекулами.

Представляет также интерес исследовать растворы предельно малых концентраций, в которых проявляются начальные стадии ассоциации молекул спирта. Можно ожидать, что исследование этих переходных стадий позволило бы получить некоторые сведения о механизме и формах ассоциации молекул спирта. Однако в силу больших экспериментальных трудностей получения спектров комбинационного рассеяния растворов малых концентраций эти исследования были нами выполнены по спектрам инфракрасного поглощения в области основного колебания и первого обертона колебания группы O—H. Здесь следует отметить, что относительная интенсивность полосы возмущенного колебания O—H и линии невозмущенного колебания в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения одного и того же раствора существенно различны. В спектре инфракрасного поглощения в области основного колебания ($\sim 2,9 \mu$) относительная интенсивность полосы и линий невозмущенных колебаний O—H больше, чем в спектре комбинационного рассеяния, и больше, чем в спектре инфракрасного поглощения в области первого обертона ($\sim 1,5 \mu$).

Различная относительная оптическая активность невозмущенных и возмущенных колебаний группы O—H в спектрах комбинационного рас-

сеения и спектрах инфракрасного поглощения и, особенно, в спектрах инфракрасного поглощения в области основного колебания и обертонов представляет известный интерес, так как это дает дополнительные сведения о спектроскопических проявлениях водородной связи.

Исследования показали, что при уменьшении концентрации метилового спирта в CCl_4 ниже 1 % наблюдаются существенные трансформации формы полосы ассоциированных молекул. Так, при концентрации порядка 0,7—0,8 % (по объему) полоса становится сложной, помимо основного максимума $\nu \approx 3340 \text{ см}^{-1}$ также наблюдается небольшой максимум частоты $\nu \approx 3500 \text{ см}^{-1}$. При дальнейшем уменьшении концентрации относительная интенсивность максимума $\nu \approx 3500 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с максимумом $\nu \approx 3340 \text{ см}^{-1}$ увеличивается и при концентрации $\leq 0,2\%$ практически наблюдается лишь один максимум с $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ и линия изолированных молекул $\nu = 3640 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить также, что ширина максимума $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ значительно меньше ширины максимума $\nu = 3340 \text{ см}^{-1}$. Эти результаты *) находятся в полном соответствии с результатами^{18,19} для этилового спирта.

Мало вероятно, что такая трансформация формы полосы при изменении концентрации связана с изменением возмущения колебания O—H в ассоциированных комплексах. Более вероятно, что эта трансформация формы полосы обусловлена изменением вида ассоциации. Наличие же двух максимумов с $\nu \approx 3340 \text{ см}^{-1}$ и $\nu \approx 3500 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие двух видов ассоциации, различающихся величиной возмущения колебания O—H и, следовательно, величиной взаимодействия, т. е. величиной расстояния между группами O—H. Такая интерпретация находит подтверждение в исследованиях (см. также¹⁹) зависимости относительной интенсивности наблюдаемых максимумов $\nu = 3340 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ от температуры. При повышении температуры раствора интенсивность максимума $\nu = 3340 \text{ см}^{-1}$ быстро уменьшается, а интенсивность максимума $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ сначала возрастает, а затем после исчезновения полосы $\nu = 3340 \text{ см}^{-1}$ дальнейшее повышение температуры уже ведет к уменьшению интенсивности максимума $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ и возрастанию интенсивности линии мономеров $\nu = 3640 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, эффекты, наблюдаемые при повышении температуры раствора, аналогичны тому, что происходит при уменьшении концентрации. С точки зрения возможности существования двух различных видов ассоциации молекул спирта, наблюдаемую трансформацию полосы возмущенных колебаний O—H можно объяснить следующим образом. При больших концентрациях и в чистой жидкости преобладает один вид ассоциации, характеризующийся максимумом $\nu = 3340 \text{ см}^{-1}$, который маскирует более слабый максимум $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$. При уменьшении концентрации или при повышении температуры комплексы одного вида распадаются и увеличивается число комплексов с другим типом ассоциации и число изолированных молекул — мономеров. Относительная интенсивность максимумов $\nu = 3340 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$, вообще говоря, позволяет судить об относительном числе комплексов обоих видов. Однако, как показали наши исследования, отсутствие максимума $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ в растворах при концентрациях метилового спирта больше 1 %, еще не позволяет утверждать, что ассоциация одного вида практически отсутствует. Дело в том, что оптическая активность максимума $\nu = 3340 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ существенно различна. Так, если исследовать³⁰ спектры поглощения растворов спиртов в CCl_4 в области первого обертона, то там также полоса возмущенных колебаний O—H имеет два максимума $\nu = 6745 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 6265 \text{ см}^{-1}$ (для этилового

*) Спектры инфракрасного поглощения растворов метилового спирта в CCl_4 были получены аспирантом оптической лаборатории ФИАН М. Е. Мовсисяном.

спирта), причем менее смещенный максимум $\nu=6745 \text{ см}^{-1}$ (соответствующий максимуму $\nu=3500 \text{ см}^{-1}$) наблюдается при значительно больших концентрациях, чем это имеет место в спектре основного колебания. Например, в спектре 10%-ного раствора этилового спирта в CCl_4 интенсивность максимума $\nu=6745 \text{ см}^{-1}$ лишь не намного меньше интенсивности максимума $\nu=6265 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, два вида ассоциации молекул спирта отличаются не только величиной взаимодействия, что проявляется в различной величине смещения максимумов возмущенных колебаний O—H группы, но также своей оптической активностью возмущенных колебаний O—H в области основных колебаний O—H и обертонов. Кроме того, различная температурная зависимость интенсивности наблюдаемых максимумов свидетельствует о различной теплоте образования комплексов одного и другого вида.

Соображения относительно природы этих видов взаимодействия будут изложены ниже.

Кроме растворов метилового спирта в CCl_4 , были исследованы также растворы этого спирта в других нейтральных растворителях: в гексане (C_6H_{14}), циклогексане (C_6H_{12}) и бензоле (C_6H_6), молекулы которых не обладают дипольным моментом.

В спектрах комбинационного рассеяния 5%-ных растворов метилового спирта в циклогексане и гексане²⁷ при температуре 50°C наблюдается резкая линия частоты $\nu=3653 \text{ см}^{-1}$, шириной около 20 см^{-1} , характеризующая колебание O—H изолированных молекул спирта. Величина частоты этой линии и ее ширина свидетельствуют о слабом взаимодействии между молекулами спирта и молекулами гексана и циклогексана, подобно тому как это имеет место в растворах в CCl_4 .

В спектре комбинационного рассеяния растворов метилового спирта в бензоле²⁶ линия частоты O—H изолированных молекул спирта имеет частоту $\nu=3611 \text{ см}^{-1}$, а ширина ее около 40 см^{-1} . Сопоставление частот и ширин линий группы O—H в спектрах растворов спирта в бензоле и в циклогексане или в гексане указывает на то, что величина взаимодействия между молекулами бензола и спирта больше, чем между молекулами спирта и циклогексана или гексана, хотя молекулы этих растворителей состоят из одних и тех же атомов и все они не имеют дипольного момента. О наличии значительного взаимодействия между молекулами $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и бензола также свидетельствует и тот факт, что при увеличении концентрации спирта в растворе полоса ассоциированных молекул спирта появляется в растворах в бензоле при больших ($\sim 10\%$) концентрациях по сравнению с растворами в CCl_4 (2%). В этом отношении молекулы бензола ведут себя так же, как если бы они обладали дипольным моментом (см. ниже).

Заметим, что наши заключения о различном воздействии молекул бензола и циклогексана, или гексана на молекулу спирта, находят подтверждение в исследованиях молекулярной поляризации спиртовых растворов в указанных растворителях (см., например,³¹).

б) Исследование влияния дипольного момента молекул растворителя

Представляет интерес выяснить роль дипольного момента молекул растворителя в возмущении колебания O—H и влияние дипольного момента на ассоциацию молекул спирта в растворе. Ответ на эти вопросы дают исследования^{25, 26} спектров комбинационного рассеяния растворов метилового спирта в хлороформе (CHCl_3), хлорбензоле ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) и фторбензоле ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$).

В спектре 2%-ного раствора спирта в хлороформе, так же как и в спектре 2%-ного раствора в CCl_4 вместо широкой полосы наблюдается линия колебания О—Н изолированных молекул, но частота этой линии $\nu=3630 \text{ см}^{-1}$ отличается от частоты линии в растворе в CCl_4 ($\nu=3647 \text{ см}^{-1}$) и, кроме того, линия в растворе в хлороформе более широкая (ее ширина $\sim 30 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, наличие у молекул хлороформа дипольного момента ($\mu=1,15 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$) сказалось лишь в небольшом смещении ($\sim 17 \text{ см}^{-1}$) и уширении линии колебания О—Н изолированных молекул спирта.

Гораздо большее влияние оказывает дипольный момент молекулы хлороформа на ассоциацию молекул спирта в растворе. Во-первых, в случае растворов в хлороформе полоса ассоциированных молекул спирта появляется в спектре при значительно больших концентрациях, чем в растворах в CCl_4 . Поэтому, если сравнить спектры растворов в CCl_4 и в CHCl_3 одинаковых концентраций спирта, то в растворах в CCl_4 относительная интенсивность полосы по сравнению с интенсивностью линии значительно больше, чем в растворах в CHCl_3 (рис. 6). Кроме

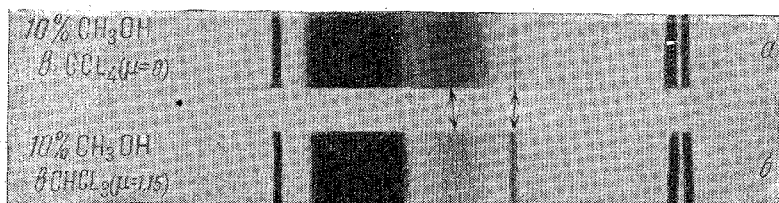


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния 10%-ного раствора метилового спирта в CCl_4 (а) и в хлороформе CHCl_3 (б).

того, максимум полосы ассоциированных молекул в спектре растворов в CHCl_3 имеет несколько иную частоту, $\nu=3417 \text{ см}^{-1}$, чем максимум полосы в растворах в CCl_4 (смещение $\sim 50 \text{ см}^{-1}$), и ширина полосы в растворах в хлороформе несколько меньше. По своему положению полоса в спектре раствора в хлороформе близка к положению полосы в растворе спирта в CCl_4 при температуре 65° (см. ³²). Следовательно, дипольный момент молекул хлороформа, подобно повышению температуры, смещает равновесное состояние между различными видами ассоциации.

Таким образом, дипольный момент молекул растворителя лишь незначительно изменяет собственную частоту колебания О—Н, но, взаимодействуя с дипольным моментом молекул спирта, затрудняет их взаимную ориентацию, благоприятную для ассоциации их в комплексы, и, кроме того, по-видимому, изменяет относительное число комплексов с различными видами ассоциации.

При исследовании спектров комбинационного рассеяния растворов метилового спирта в хлорбензоле и фторбензоле наблюдалась такая же картина, как и в спектрах растворов спирта в хлороформе или бензоле. В спектрах растворов малых концентраций отчетливо видна уширенная линия частоты $\nu=3630 \text{ см}^{-1}$, ширина и форма которой приблизительно такая же, как в спектре растворов спирта в бензоле, а частота ее близка к частоте линии, наблюдаемой в спектре раствора спирта в хлороформе. Наличие дипольного момента молекул хлорбензола ($\mu=1,5 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$) и фторбензола ($\mu=1,4 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$) проявилось главным образом в том, что полоса ассоциированных молекул спирта появляется при еще больших концентрациях ($\sim 20\%$) по сравнению с растворителями в хлороформе и бензоле.

Замена атома хлора на атом фтора в бензольном кольце не сказалась на возмущающем действии растворителя на колебания О—Н спирта.

в) Исследование растворов спирта в растворителях, молекулы которых содержат атом кислорода

Если в качестве растворителя взять вещества, молекулы которых содержат атом кислорода, то в этом случае в спектрах наблюдается значительно смещенная широкая полоса с частотой максимума около $\nu=3500 \text{ см}^{-1}$, что указывает на существенное отличие этих растворителей от нейтральных. Так, в спектре комбинационного рассеяния раствора метилового спирта в ацетоне ($[\text{CH}_3\text{CO}]$) при концентрациях 4, 10 и 20% наблюдается полоса с максимумом $\nu=3530 \text{ см}^{-1}$ (рис. 7) и шириной около 200 см^{-1} ^{26, 27}. Аналогичная картина наблюдается в спектрах растворов метилового спирта в диоксане ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), этиловом ($[\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{O}$) и изоамиловом ($[\text{C}_5\text{H}_{11}]_2\text{O}$) эфире, хотя молекулы этих веществ различаются как своей структурой, так и величиной дипольного момента; общим является лишь наличие в этих молекулах атома кислорода.

Наблюдаемое явление может быть объяснено двумя различными способами. Можно предположить, что в таком растворе имеются ассоциированные друг с другом молекулы спирта, но благодаря взаимодействию



Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния 10%-ного раствора метилового спирта в ацетоне.

молекул спирта с молекулами растворителя вид ассоциации молекул спирта изменяется и изменяется соответственно возмущение колебания O—H . С другой стороны, можно предположить, что имеет место значительное взаимодействие между молекулами спирта и молекулами растворителя и возмущение колебания O—H молекулы спирта осуществляется непосредственно атомом кислорода молекул растворителя, т. е. в таком растворе, помимо ассоциации молекул спирта друг с другом, происходит ассоциация молекул спирта с молекулами растворителя, причем в слабых растворах (как это имело место в наших опытах) в основном имеет место последнее. Второе объяснение нам представляется более вероятным. Подтверждение такой интерпретации можно видеть в исследовании спектров тройных смесей ^{26, 27}. Если в 2%-ный раствор метилового спирта в CCl_4 , в спектре которого наблюдается интенсивная линия изолированных молекул спирта и слабые следы полосы ассоциированных молекул спирта, добавить 5% ацетона, то в спектре такой тройной смеси интенсивность линии изолированных молекул резко уменьшается, а появляется смещенная полоса частоты $\nu=3530 \text{ см}^{-1}$ (рис. 8). По своему положению и форме эта полоса совпадает с полосой, наблюдаемой в спектре раствора спирта в ацетоне. Таким образом, появление в тройной смеси полосы с $\nu=3530 \text{ см}^{-1}$ за счет уменьшения интенсивности линии изолированных молекул явно указывает на то, что возмущение колебания O—H в данном случае обусловлено взаимодействием молекул спирта и молекул ацетона и именно взаимодействием группы O—H спирта с атомом кислорода молекулы ацетона.

Поскольку полоса возмущенных колебаний O—H , наблюдаемая в спектре чистого спирта, по своему положению и ширине отличается от полосы, наблюдаемой в спектре растворов спирта в «кислородсодержащих» растворителях, можно говорить о двух различных по величине

возмущениях колебания $O-H$ и, следовательно, о двух различных по величине взаимодействиях. В первом случае речь идет о взаимодействии двух гидроксильных групп, а во втором случае — о взаимодействии группы $O-H$ и атома кислорода. В соответствии с такими механизмами взаимодействия первый вид взаимодействия можно назвать гидроксильной связью^{27, 28}, а второй — водородной связью. Как видно из спектров, гидроксильная связь характеризуется большим смещением полосы возмущенных колебаний $O-H$ и, следовательно, большей энергией взаимодействия, чем водородная связь. При образовании гидроксильной связи происходит одновременное взаимодействие обеих гидроксильных групп взаимодействующих молекул, что может быть лишь при определенной

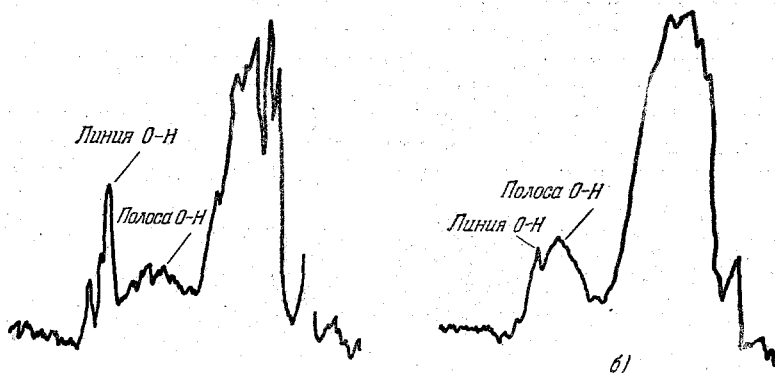
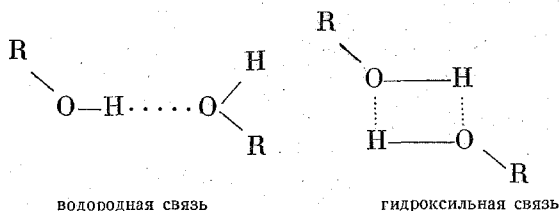


Рис. 8. Микрофотограммы спектров комбинационного рассеяния: а — 2%-ного раствора метилового спирта в CCl_4 , б — тройной смеси: 2%-ного метилового спирта и 5%-ного ацетона в CCl_4 .

взаимной ориентации их. Если такая ориентация молекул не осуществлена, то и в этом случае возможно образование водородной связи. В случае же взаимодействия молекул различной природы, одна из которых содержит гидроксильную группу, а другая — атом кислорода, возможно образование только водородной связи. Эти два вида связи, как уже указывалось раньше, различаются также и своей оптической активностью.

Схематически эти два вида связи можно представить в виде димеров:



В действительности в чистых жидкостях и концентрированных растворах, по-видимому, может иметь место образование и более сложных комплексов, особенно в случае водородной связи, когда возможно образование разветвленных цепочек, но указанные димеры, различающиеся характером взаимодействия, должны входить как элементы этих более сложных образований.

Несомненно, что предположение об образовании димеров гидроксильной связи встречает известные возражения с точки зрения малости в такой модели расстояния $R_{OO} = 2 \text{ \AA}$, если для расстояний r_{OH} и $r_{H \cdots O}$ принять

те же размеры $r_{\text{ОН}} \approx 1 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Н...О}} \approx 1,7 \text{ \AA}$, которые имеют место при образовании водородной связи, когда атомы О—Н...О расположены на одной прямой. Однако не исключено, что в димерах гидроксильной связи расстояние $r_{\text{Н...О}}$ может быть и другим. Некоторое подтверждение высказанного предположения можно видеть в том, что при образовании димеров с одновременным взаимодействием обеих гидроксильных групп наблюдается значительное смещение частоты полосы, как это, например, имеет место у димеров жирных кислот, у которых полоса сильно смещена и имеет частоту $\nu \approx 3000 \text{ см}^{-1}$. Для спиртов эта частота равна $\nu \approx 3370 \text{ см}^{-1}$, так как димеры гидроксильной связи отличны от димеров жирных кислот.

При таких предположениях о двух видах взаимодействия молекул спирта целый ряд явлений получает простое истолкование. Тот факт, что в спектрах чистых спиртов и воды, а также концентрированных растворов спиртов в нейтральных растворителях при комнатной температуре полоса ассоциированных молекул имеет частоту порядка $\nu = 3370 \text{ см}^{-1}$, свидетельствует о том, что в этих условиях ассоциация молекул главным образом осуществляется путем образования гидроксильной связи. В пользу этого говорят и прямые спектроскопические определения теплоты связи³² в концентрированных растворах спиртов; получающееся в этом случае значение $\sim 13,0 \text{ ккал/моль}$ близко к теплоте связи муравьиной кислоты³³, равной $13,9 \text{ ккал/моль}$.

При уменьшении концентрации спирта, т. е. при увеличении среднего расстояния между молекулами спирта, вероятность образования более упорядоченных димеров гидроксильной связи уменьшается и соответственно увеличивается число молекул, связанных водородной связью, и число изолированных молекул, о чем свидетельствует появление в спектре линии изолированных молекул $\nu = 3640 \text{ см}^{-1}$ и максимума $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ в области основных частот ($\nu = 6745 \text{ см}^{-1}$ в первом обертоне). Частота этого максимума близка к частоте полосы, наблюдаемой в растворах спирта в кислородсодержащих растворителях. При очень малых концентрациях полоса с максимумом $\nu = 3370 \text{ см}^{-1}$ исчезает, а оставшаяся полоса с $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ указывает на то, что ассоциация осуществляется лишь путем образования водородной связи. Так объясняется трансформация полосы ассоциированных молекул при уменьшении концентрации спирта.

Также просто объясняется и большая чувствительность максимума $\nu = 3370 \text{ см}^{-1}$ гидроксильной связи к изменению температуры. Поскольку теплота образования гидроксильной связи больше теплоты образования водородной связи, изменение константы равновесия при одном и том же изменении температуры будет больше для гидроксильной связи. Это следует из уравнения изохоры

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{W}{RT^2},$$

где k — константа равновесия между ассоциированными и диссоциированными молекулами, W — теплота диссоциации.

Эффекты трансформации полосы при нагревании, обнаруженные в опытах Ландсберга и Ухолина¹³, также получают с этой точки зрения простое истолкование. Если в молекуле существуют условия, в силу которых ограничена свобода ориентации гидроксильной группы, то при междумолекулярных взаимодействиях это должно прежде всего сказаться на затруднении образования гидроксильной связи. Действительно, в спектре ортохлорфенола наблюдается³⁵ только относительно мало смещенная полоса, которая по своему положению и форме совпадает с полосой,

наблюдаемой в спектрах раствора спиртов в ацетоне, в то время как в феноле и парахлорфеноле наблюдается сильно смещенная широкая полоса. Это указывает на то, что в ортохлорфеноле, где группа $O-H$ связана через взаимодействие дипольных моментов с группой $C-Cl$, в основном осуществляется водородная связь, тогда как в феноле и парахлорфеноле — главным образом гидроксильная связь.

Аналогичные явления наблюдались нами в этиленхлоргидрине²⁷ и гликолях³⁰, где полоса ассоциированных молекул уже в чистой жидкости имеет два максимума, соответствующих водородной и гидроксильной связи.

Более непосредственное доказательство существования димеров водородной связи и димеров гидроксильной связи можно было бы получить при измерении дипольных моментов спиртовых комплексов в растворах нейтральных растворителей при тех концентрациях, когда наблюдаются сильные изменения формы полосы ассоциированных молекул, так как результирующие моменты этих димеров существенно различны.

Кроме того, представляет интерес измерение скорости изотопного обмена (например, легкого и тяжелого спирта) в растворе при концентрациях, когда в спектре присутствует только полоса $\nu=3500\text{ см}^{-1}$ (только водородная связь, обмен затруднен) и когда интенсивна полоса $\nu=3370\text{ см}^{-1}$ (гидроксильная связь, обмен облегчен³⁴). Если эти предположения правильны, то при небольших изменениях концентрации должна сильно изменяться скорость изотопного обмена.

г) Исследование растворов спирта в растворителях, молекулы которых содержат атом азота

В спектрах комбинационного рассеяния раствора метилового спирта в пиридине (C_5H_5N) при концентрациях 5—10% наблюдается²⁶ полоса с максимумом при $\nu\approx 3400\text{ см}^{-1}$, шириной около 200 см^{-1} , которая по своей форме напоминает полосу в спектре раствора спирта в ацетоне, но отличается по положению ($\nu=3530\text{ см}^{-1}$). Добавка в 2%-ный раствор спирта в CCl_4 5% пиридина приводит к уменьшению интенсивности линии изолированных молекул спирта и появлению полосы, которая по своему положению и форме совпадает с полосой, наблюдаемой в растворах спирта в пиридине. Таким образом, присутствие в молекуле пиридина атома азота приводит к значительному возмущению колебания $O-H$ молекул спирта, свидетельствуя о наличии взаимодействия между этими молекулами. Поскольку общий характер возмущения (величина смещения и ширина полосы) в этом случае близок к тому, что имеет место при взаимодействии между молекулой спирта и молекулой, содержащей атом кислорода, то можно говорить об образовании водородной связи между группой $O-H$ и атомом азота, причем величина смещения полосы $O-H$ от положения линии в парообразном спирте указывает на то, что атом азота вызывает более сильное возмущение колебания $O-H$, чем атом кислорода.

В спектрах комбинационного рассеяния растворов воды в пиридине, а также в диоксане²⁴ наблюдается картина, близкая к той, что наблюдается в растворах метилового спирта в тех же растворителях. Следовательно, возмущение колебания $O-H$ молекул воды и спирта со стороны атомов кислорода или азота примерно одинаково, т. е. оно определяется свойствами группы $O-H$ и не зависит от того, к какому молекулярному остатку присоединена эта группа.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Как уже указывалось, при изменении температуры растворов спирта в CCl_4 наблюдается изменение относительной интенсивности линии изолированных молекул спирта и полосы ассоциированных молекул, свидетельствующих о смещении термодинамического равновесия между числом изолированных и ассоциированных молекул (рис. 9).

Измеряя при разных температурах интенсивность линии комбинационного рассеяния (или оптическую плотность в спектрах поглощения) колебания O—H I_{OH} , которая пропорциональна числу изолированных молекул, и интенсивность линии колебания C—H I_{CH} , пропорциональной общему числу молекул спирта в растворе, и делая, кроме того, определенные допущения относительно применимости к данному раствору

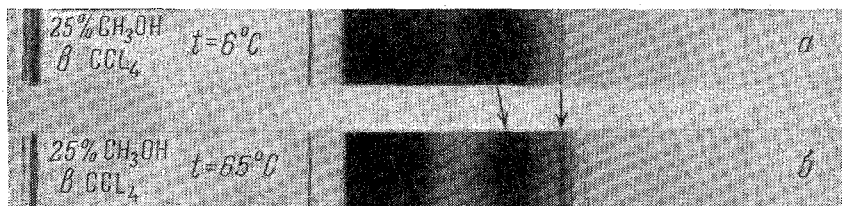
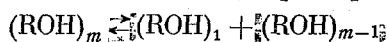


Рис. 9. Спектры комбинационного рассеяния 25%-ного раствора метилового спирта в CCl_4 :
 а — при температуре 6° С, б — при температуре 65° С.

закона действующих масс, можно определить теплоту образования водородной связи.

Так, если в первом приближении считать, что молекулы в растворе ассоциированы в виде одинаковых комплексов, каждый из которых состоит из m молекул, то для бимолекулярной реакции



закон действующих масс дает для константы равновесия K выражение

$$K = \frac{n_0 a^2}{V(1-a)^2}$$

где a — степень диссоциации, n_0 — число комплексов при отсутствии диссоциации, V — объем.

Определяя значения константы равновесия K_1 и K_2 для двух температур T_1 и T_2 и интегрируя уравнение изохоры Вант-Гоффа

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{W}{RT^2}$$

можно получить соотношение

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{\frac{W}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

позволяющее определить величину W — теплоту образования связи.

Степень диссоциации a , знание которой необходимо для вычисления K , может быть найдена путем измерения относительной интенсивности линий $\delta = \frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{CH}}} = \frac{\beta_{\text{OH}} n_0 a}{\beta_{\text{CH}} n} = \beta \frac{a}{m}$, где $\beta = \frac{\beta_{\text{OH}}}{\beta_{\text{CH}}}$, а β_{OH} и β_{CH} —

коэффициенты, характеризующие оптическую активность связей О—Н и С—Н молекулы, n — полное число молекул спирта ($n = n_0 m$). Как видно из написанного соотношения, для определения α необходимо, кроме измерения отношения

$$\delta = \frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{CH}}},$$

знать число молекул в комплексе m и отношение

$$\beta = \frac{\beta_{\text{OH}}}{\beta_{\text{CH}}},$$

которое может быть найдено из измерений относительной интенсивности линий при бесконечном разведении ($\alpha = 1$, $m = 1$) $\delta_{\infty} = \beta$. В частном случае малой степени диссоциации $\alpha \ll 1$ *) и небольшого интервала изменения температур ($T_2 - T_1 = 10-20^\circ$), когда величину W можно считать постоянной, а также можно считать постоянным среднее число молекул, входящих в комплекс, т. е. положить $\bar{m}_1 = \bar{m}_2$, величина W может быть вычислена без больших затруднений, так как при этом

$$\frac{K_2}{K_1} = \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)^2 = \left(\frac{\delta_2}{\delta_1}\right)^2 = e^{\frac{W}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}.$$

Такие определения были выполнены³² для 25%-ного раствора метилового спирта в CCl_4 , где условие $\alpha \ll 1$ выполнено.

Измерения проводились при различных температурах раствора в пределах $9-65^\circ \text{C}$.

Результаты измерения следующие:

Интервал температуры	9—25°	25—35°	35—45°	45—55°	55—65°
Теплота образования W	13,6	12,3	12,3	13,0	13,8

Среднее значение $W = 13$ ккал/моль указывает на то, что, в таком растворе по-видимому, большая часть молекул была ассоциирована путем образования гидроксильной связи.

Более надежные результаты были получены в работе А. А. Шубина^{33, 36}, в которой производилось определение теплоты образования ряда карбоновых кислот. В этом случае хорошо известно, что ассоциированные комплексы представляют собой только димеры, и поэтому здесь не требуется никаких допущений, кроме постоянства W на интервале изменения температуры.

Определение величины W производилось на основании результатов измерения величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения ассоциированных молекул кислот при различных температурах и использовании выше написанных формул для закона действующих масс

*) В случае, если условие $\alpha \ll 1$ не выполнено, определение W может быть произведено, если измерить три значения δ_1 , δ_2 и δ_3 для трех температур T_1 , T_2 и T_3 . Тогда получающиеся два уравнения позволяют определить и величину W , и величину \bar{m} .

и изомеры Вант-Гоффа. Результаты определения приведены в таблице VII.

Т а б л и ц а VII

Теплота диссоциации карбоновых кислот

Кислота	Температурный интервал, °С	Теплота диссоциации W , ккал/моль	Кислота	Температурный интервал, °С	Теплота диссоциации W , ккал/моль
Муравьиная	25—60	13,9	Масляная	25—65	16,6
Уксусная	25—70	16,1	Изомасляная	40—80	17,1
Пропионовая	25—70	16,5	Изовалерьяновая	40—50	16,0

Результаты измерения теплоты диссоциации находятся в хорошем согласии с наиболее надежными данными, полученными другими физико-химическими методами.

§ 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕРИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА АССОЦИАЦИЮ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Опыты с растворами спиртов в нейтральных растворителях убедительно показали, что ассоциация молекул путем образования водородной или гидроксильной связи может происходить лишь при определенной взаимной ориентации гидроксильных групп. Поэтому наличие каких-либо факторов, затрудняющих достаточное сближение и необходимую ориентацию гидроксильных групп, должно вести к уменьшению вероятности образования междумолекулярной связи и к увеличению числа изолированных (диссоциированных) молекул.

Уже опыты Г. С. Ландсберга и С. А. Ухолина^{12, 13} показали, что линия изолированных молекул появляется у метилового спирта при значительно большей плотности, чем в случае воды; группа CH_3 молекулы спирта до известной степени экранирует группу O—H и тем самым препятствует образованию водородной связи. Исходя из этих представлений, можно сделать предположение, что у высших одноатомных спиртов, у которых углеродная часть более значительна, чем у метилового спирта, упомянутый стерический фактор¹⁵ должен играть еще более заметную роль. Можно ожидать, что в жидкой фазе у высших спиртов уже при сравнительно низкой температуре имеется некоторое количество диссоциированных молекул с невозмущенным колебанием O—H и число их тем больше, чем больше углеродная часть.

Исследование спектров комбинационного рассеяния одноатомных спиртов³⁷, от этилового ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) до октилового ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$), полностью подтвердило сделанные предположения.

В спектре этилового спирта уже при температуре 75°C наряду с полосой ассоциированных молекул наблюдается резкая линия частоты $\nu = 3632 \text{ см}^{-1}$, соответствующая невозмущенным колебаниям гидроксильной группы. При этом повышение температуры от комнатной до 75°C привело к смещению максимума полосы ассоциированных молекул в сторону более высоких частот ($\nu \approx 3420 \text{ см}^{-1}$) и к небольшому увеличению ее ширины в соответствии с флуктуационной теорией.

В спектрах пропилового, бутилового, гексилового и октилового спиртов при температуре 75°C также наблюдается линия изолированных молекул, причем относительная интенсивность ее по сравнению с интенсивностью максимума полосы тем больше, чем больше

углеводородная часть спирта. Частота линии изолированных молекул у всех этих спиртов приблизительно одинакова и заключена в интервале $\nu=3630-3640 \text{ см}^{-1}$. То же самое имеет место и для полосы ассоциированных молекул: частота ее максимума заключена в интервале $\nu=3400-3430 \text{ см}^{-1}$. Результаты непосредственного фотометрического измерения относительной интенсивности линии изолированных молекул и интенсивности максимума полосы в спектрах спиртов (табл. VIII), полученных при одних и тех же условиях иллюстрируют зависимость отношения числа изолированных и ассоциированных молекул от величины углеводородной части.

Таблица VIII

Спирт при $t = 75^\circ \text{C}$	$\frac{I \text{ линии}}{I_{\text{макс}} \text{ полосы}}$	Спирт при $t = 75^\circ \text{C}$	$\frac{I \text{ линии}}{I_{\text{макс}} \text{ полосы}}$
Пропиловый норм. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,11	Октиловый норм. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	0,54
Бутиловый » $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,19	Изобутиловый » $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,22
Гексиловый » $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	0,35	Изоамиловый первичный $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	0,30
Гептиловый » $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	0,39	Изоамиловый вторичный $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	0,37

Представляет интерес также оценить влияние степени разветвленности углеводородной части при одном и том же числе атомов водорода и углерода. Можно ожидать, что более разветвленная углеводородная часть молекулы будет оказывать большее экранирующее действие. Действительно, относительная интенсивность линии и полосы для изобутилового

спирта $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$ (см. табл. VIII) больше, чем у нормального бутилового спирта $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})$, и, следовательно, степень диссоциации молекул изобутилового спирта также больше.

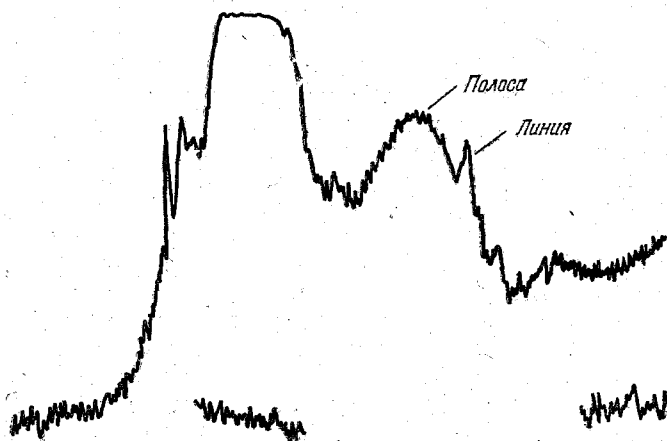
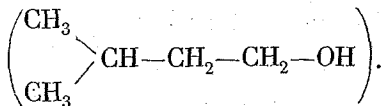


Рис. 10. Микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния вторичного изоамилового спирта при $t = 75^\circ \text{C}$.

Аналогичным образом сказывается положение группы $\text{O}-\text{H}$ в углеводородной цепи: относительная интенсивность линии в спектре вторич-

ного изоамилового спирта $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} \right)$ больше (см. табл. VIII и рис. 10, 11), чем в спектре первичного изоамилового спирта



Эти результаты измерения относительной интенсивности линии и полосы бутилового и изобутилового спиртов, а также первичного и вто-

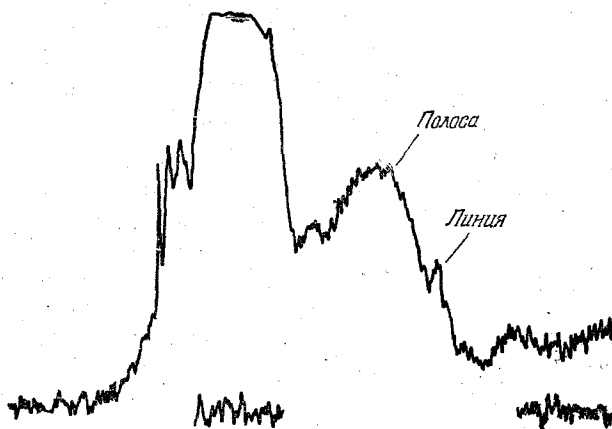


Рис. 11. Микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния первичного изоамилового спирта при $t=75^\circ\text{C}$.

ричного изоамиловых спиртов находят подтверждение в обычно наблюдаемом понижении точки кипения изомеров спиртов² при увеличении степени диссоциации (см. табл. IX).

Таблица IX

Спирт	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{I_{\text{линии}}}{I_{\text{макс полосы}}}$	Спирт	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{I_{\text{линии}}}{I_{\text{макс полосы}}}$
Бутиловый норм . .	118	0,19	Изоамиловый первичный	132	0,30
Изобутиловый . . .	108	0,22	Изоамиловый вторичный	113	0,37

§ 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ ПАРА ВОДЫ

Одна из последних работ, выполненных под руководством Г. С. Ландсберга в Оптической лаборатории ФИАН, посвящена исследованию процесса конденсации пара воды спектроскопическими методами³⁸. Постановка задачи и полученные в этой работе результаты представляют известный интерес и здесь кратко излагаются.

Процесс конденсации связан с образованием зародышей и проходит, по всей вероятности, через ряд стадий, являющихся промежуточными

между парообразной и капельной фазами, особенно если среда тщательно очищена от ионов и пыли и зародыши возникают как флуктуационные явления. Изучение этих промежуточных стадий, несомненно, представляло бы значительный интерес для выяснения механизма конденсации. В случае конденсации паров воды такие исследования могли бы быть проведены путем изучения изменений частоты колебания O—H (например по спектрам инфракрасного поглощения), так как это колебание чувствительно к межмолекулярным взаимодействиям и, особенно, к образованию водородной связи, что имеет место для молекул воды.

Кроме того, изучение истинного поглощения в капельной фазе представляет и самостоятельный интерес, так как при малых размерах капелек ($< 1 \mu$) число молекул, сосредоточенных в поверхностном слое, может быть относительно велико по сравнению с общим числом молекул в капле и поэтому в спектре могут проявиться частоты колебаний этих поверхностных молекул. Это в свою очередь позволило бы изучить особенности межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое.

Для выяснения всех этих вопросов исследовались спектры пропускания тумана с различной степенью конденсации. Спектры пропускания получались с помощью автоматического двухлучевого спектрофотометра³⁹ в области 2,5—15 μ .

Первые опыты проводились со струей пара, выходящей из сопла кипятильника на различных расстояниях от сопла, где степень конденсации различна. В этом случае в спектре наблюдается лишь ослабление света, вследствие рассеяния и очень интенсивный спектр поглощения пара воды; поглощения же капельной фазы не было обнаружено даже на далеких расстояниях от сопла.

С целью устранения мешающих полос поглощения пара дальнейшие опыты проводились с туманом, полученным распылением воды с помощью пульверизатора, а также с туманом, полученным из пара, но с последующим сильным охлаждением. Благодаря использованию двухлучевого осветителя поглощение оставшегося в тумане пара могло быть скомпенсировано поглощением пара в пучке сравнения. При этих условиях в спектре отсутствуют полосы поглощения пара, но, однако, не проявляются и полосы поглощения жидкой капельной фазы. В то же время вместо ожидаемых полос поглощения жидкой воды в области расположения этих полос наблюдается обратное явление — селективная прозрачность тумана на фоне общего ослабления света, вызванного рассеянием (рис. 12). Минимумы прозрачности расположены в области $\lambda = 2,77 \mu$ и $5,8 \mu$, и они не со-

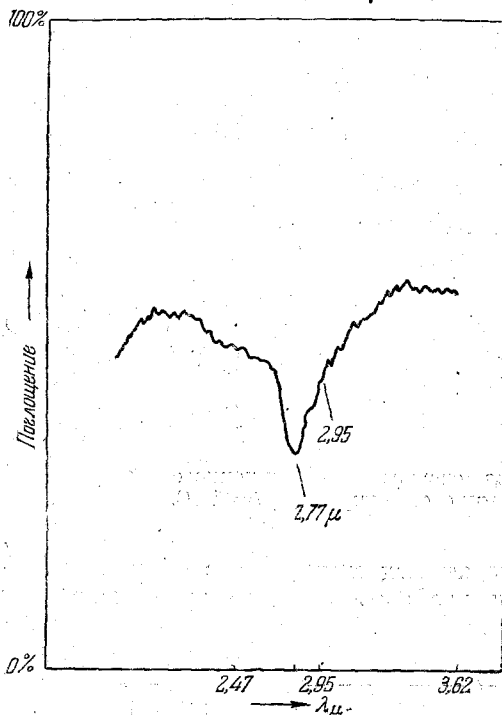


Рис. 12. Спектр пропускания тумана воды, полученный обычным методом. Средний диаметр капель 4—5 μ . Призма LiF. Стрелкой указано положение максимума полосы поглощения пленки жидкой воды.

С целью устранения мешающих полос поглощения пара дальнейшие опыты проводились с туманом, полученным распылением воды с помощью пульверизатора, а также с туманом, полученным из пара, но с последующим сильным охлаждением. Благодаря использованию двухлучевого осветителя поглощение оставшегося в тумане пара могло быть скомпенсировано поглощением пара в пучке сравнения. При этих условиях в спектре отсутствуют полосы поглощения пара, но, однако, не проявляются и полосы поглощения жидкой капельной фазы. В то же время вместо ожидаемых полос поглощения жидкой воды в области расположения этих полос наблюдается обратное явление — селективная прозрачность тумана на фоне общего ослабления света, вызванного рассеянием (рис. 12). Минимумы прозрачности расположены в области $\lambda = 2,77 \mu$ и $5,8 \mu$, и они не со-

впадают с максимумами полос поглощения жидкой воды ($\lambda = 2,95 \mu$ и $\lambda = 6,02 \mu$ соответственно). Ряд экспериментов с туманами с различными средними диаметрами капель показал, что положение полос прозрачности не зависит от размера капель.

Существующие теории рассеяния света туманом для случая, когда размеры частиц соизмеримы с длиной волны света, не позволяют объяснить наблюдаемые явления. (В нашем случае диаметр капель лежал в пределах 3—6 μ .)

Ряд соображений и дополнительных экспериментов дают основание предполагать, что наблюдаемые полосы прозрачности обязаны своим происхождением селективному рассеянию вблизи полосы поглощения, связанному с аномальным ходом показателя преломления в области полос поглощения жидкой воды, так как коэффициент рассеяния зависит от показателя преломления. Для случая воды величина $m^2(m-1)^2$, входящая как множитель в коэффициент рассеяния*), в области аномального хода показателя преломления m изменяется приблизительно в 13 раз, что и вызывает резкие изменения в ослаблении света вследствие рассеяния. Эти эффекты рассеяния, очевидно, маскируют истинное поглощение в каплях, которое также должно иметь место, так как при рассеянии значительная часть света проходит через капли.

С целью обнаружения истинного поглощения в оптическую схему двухлучевого осветителя были установлены интегрирующие шары, которые позволили измерять интегральное поглощение в пределах угла рассеяния $\pm 90^\circ$ и исключить ослабление пучка вследствие рассеяния как в области аномального хода показателя преломления, так и вне ее.

Спектр пропускания тумана, полученный с интегрирующими шарами (рис. 13), существенно отличается от спектра, наблюдаемого в обычной схеме. В нем уже практически не проявляется ослабление света вследствие рассеяния; отсутствует полоса прозрачности, но наблюдается селективное ослабление радиаций, напоминающее полосу поглощения пленки жидкой воды. Однако наблюдаемая полоса несколько отличается от полосы поглощения пленки воды: она несколько шире, имеет другую форму

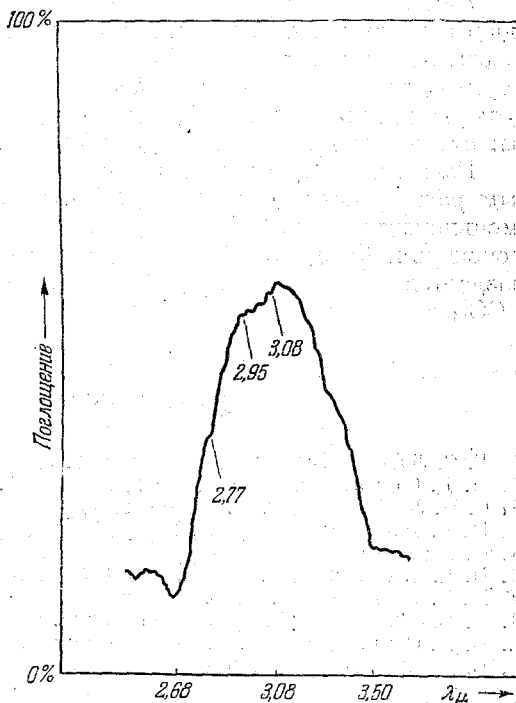


Рис. 13. Спектр пропускания тумана воды, полученный с интегрирующими шарами. Средний диаметр капель 4—5 μ . Призма LiF. Стрелка при $\lambda = 2,95 \mu$ указывает положение максимума пленки жидкой воды; стрелка при $\lambda = 2,77 \mu$ указывает положение полосы прозрачности.

*) Такая зависимость строго выполняется лишь для случая, когда размеры частиц больше длины волны света (формула Иобста 40, 41). В данном же случае она применяется лишь для качественного объяснения.

и ее максимум смещен приблизительно на 100 см^{-1} в сторону длинных волн. Возможно, что это различие в форме полос связано с некоторыми неполностью устраненными явлениями рассеяния из-за ограниченности угла интегрирования сферы, но не исключено также, что это различие обусловлено поглощением поверхностных молекул, хотя роль этого эффекта не может быть значительной при диаметрах капель в несколько микрон. Для выяснения этого эффекта предполагается провести ряд дополнительных опытов. Но можно утверждать, что в спектре, полученном с интегрирующими шарами, в основном проявляется истинное поглощение капель воды, которое не наблюдается при обычных методах получения спектров тумана.

Аналогичные явления наблюдаются также в спектрах пропускания «двумерного» тумана, полученного путем нанесения мелких капель воды на различные поверхности. Изменяя при этом расстояние между кюветой с туманом и входным отверстием интегрирующего шара (изменяя тем самым угол интегрирования), можно наблюдать все промежуточные картины: от полосы прозрачности до полосы поглощения.

Если капли «двумерного» тумана окружать не воздухом, а прозрачным растворителем, например CCl_4 , то эффекты рассеяния значительно уменьшаются и при наблюдении в проходящем пучке (без шаров) в спектре наблюдается полоса поглощения жидкой воды. То же самое наблюдается и в случае водной эмульсии в CCl_4 — «трехмерном» тумане в CCl_4 .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, Успехи химии 1, № 4, 464 (1932).
2. Н. Д. Соколов, УФН 57, № 2, 205 (1955).
3. С. И. Лейтман, С. А. Ухолин, ДАН СССР 4, № 1—2, 12 (1934).
4. М. В. Волькенштейн, УФН 18, вып. 2, 153 (1937).
5. G. Briegleb, Zwischenmolekular Kräfte und Molekülstruktur (1937).
6. H. L. Welsh, M. F. Grawford, J. L. Locke, Phys. Rev. 75, 1607 (1949).
7. M. F. Grawford, H. L. Welsh, Phys. Rev. 80, № 3, 469 (1950).
8. H. L. Welsh, P. E. Pashler, Journ. Chem. Phys. 19, № 3 (1950).
9. D. A. Chisholm, H. L. Welsh, Canad. Journ. Phys. 32, № 4 (1954).
10. L. Kellner, Reports on progress in Physics 15, (1952).
11. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, ч. II, Гостехиздат, 1949.
12. С. А. Ухолин, ДАН 16, № 8, 403 (1937).
13. Г. С. Ландсберг, С. А. Ухолин, ДАН СССР 16, № 8 (1937).
14. С. А. Ухолин, Диссертация МГУ.
15. Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, серия физич. № 3, 373 (1938).
16. И. А. Яковлев, Изв. АН СССР, серия физич. 9, № 3, 196 (1945).
17. Г. С. Ландсберг, Ф. С. Барышанская, Изв. АН СССР, серия физич. 10, № 5—6, 509 (1946).
18. J. Eggere, P. Mollet, Nature 138, № 3499, 882 (1936).
19. J. Eggere, R. Gaspart, H. Sack, Journ. Chem. Phys. 8, № 1, 63 (1940).
20. Г. С. Ландсберг, Ф. С. Барышанская, Сборник «Памяти С. И. Вавилова», Изд. АН СССР, 1952, стр. 147.
21. Ф. С. Барышанская, Г. С. Ландсберг, Г. П. Мотулевич, Изв. АН СССР, серия физич. 12, № 5, 573 (1948).
22. Г. С. Ландсберг, Ф. С. Барышанская, ДАН СССР 61, № 6, 1027 (1948).
23. R. J. Badger, Journ. Chem. Phys. 2, 128 (1934).
24. Г. С. Ландсберг, В. И. Малышев, ДАН СССР 18, № 8 (1938).
25. В. И. Малышев, ДАН СССР 20, № 7—8, 549 (1938).
26. В. И. Малышев, ДАН СССР 24, № 7, 676 (1939).
27. В. И. Малышев, Изв. АН СССР, серия физич. 5, № 1, 1 (1941).
28. Г. С. Ландсберг, В. И. Малышев, В. Е. Соловьев, ДАН 24, № 9 (1939).
29. В. И. Малышев, Диссертация, МГУ (1940).
30. В. И. Малышев, В. Н. Мурзин (Готовится к печати).
31. Смайс, Диелектрическая постоянная и структура молекул.

32. В. И. Малышев, Изв. АН СССР, серия физич. 9, № 3, 198 (1945).
33. А. А. Шубин, Изв. АН СССР, серия физич. 14, № 4, 442 (1950).
34. А. И. Бродский, ДАН СССР 93, 847 (1953).
35. М. И. Батуев, Успехи химии 10, вып. 4, 416 (1941).
36. А. А. Шубин, Диссертация, ФИАН (1953).
37. В. И. Малышев, М. В. Шишкина, ЖЭТФ 20, вып. 4, 297 (1950).
38. В. И. Малышев, Труды X Всесоюзной спектроскопической конференции, т. I, 121 (1957).
39. В. И. Малышев, М. Н. Марков, А. А. Шубин, ДАН СССР 34, 273 (1952).
40. К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутных средах, Гостехиздат, 1951.
41. Г. Гертнер, Прозрачность замутненной атмосферы для инфракрасных волн, ГЭИ, 1949.
42. I. Vernal, K. Fowler, Journ. Chem. Phys. 1, 515 (1933).
43. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Журн. физ. химии 24, вып. 2, 1158 (1950).