

Г. С. ЛАНДСБЕРГ, член-корреспондент Академии Наук СССР, и
В. И. МАЛЫШЕВ

**КОМБИНАЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРА ВОДЫ В ДИОКСА-
НАНЕ И ПИРИДИНЕ**

Исследования Ландсберга и Ухолина (1), касающиеся изменения собственной частоты колебания гидроксильной группы в воде и метиловом спирте в зависимости от плотности этих веществ, показывают достаточно ясно, что резкая линия комбинационного рассеяния, характерная для группы ОН, соответствует лишь изолированным молекулам. В случае достаточной близости отдельных молекул частота колебаний возмущается действием соседних молекул, и линия переходит в полосу. Повидимому главное возмущающее действие исходит от кислородного атома ближайшей молекулы(2). В упомянутых опытах увеличение взаимного расстояния между молекулами и их изоляция достигались путем уменьшения плотности при помощи нагревания и перехода от жидкого состояния к газообразному. При этом остается открытым вопрос, лежит ли причина возмущения в наличии электрического момента у взаимодействующих молекул (момент молекулы воды равен $1.8 \cdot 10^{-18}$, молекулы метилового спирта равен $1.7 \cdot 10^{-18}$), или главную роль играет взаимодействие, осуществляемое водородом с кислородами двух соседних молекул (водородная связь), или наконец существенным является взаимодействие между двумя гидроксильными группами (гидроксильная связь) (3).

Представляет поэтому интерес увеличить расстояние между молекулами, содержащими гидроксильные группы, растворяя их в каких-либо подходящих растворителях. При этом можно варьировать природу растворителя таким образом, чтобы исследовать характер предполагаемого взаимодействия. Так, разводя воду диоксаном, мы создаем окружение из молекул с малым результирующим электрическим моментом ($\mu < 0.4 \cdot 10^{-18}$), но содержащим кислород. Заменяя диоксан пиридином, мы вводим молекулы с заметным электрическим моментом ($2.3 \cdot 10^{-18}$), но не включающим кислорода. Входящий в состав пиридина азот характеризуется менее сильной связью с водородом, чем кислород.

Настоящая работа содержит результаты исследования комбинационного спектра воды, разведенной диоксаном и пиридином.

Тщательная очистка диоксана и пиридина от воды и многократная перегонка их, заканчивающаяся дистилляцией в вакууме, как это принято при опытах по рассеянию, дает возможность получения образцов, очень слабо флуоресцирующих. Исследование велось в установке типа Вуда, осуществленной при помощи специальной аппаратуры, изготовляемой

Цейссом. Спектрограф трехпризменный, Цейсс, с короткой светосильной камерой ($f=12$ см). Спектр чистой воды, получающийся на пластинках высокой чувствительности за 3 мин., представляет обычную широкую полосу с главным максимумом $\nu=3460$ см⁻¹. Изменения, наблюдающиеся при разведении в диоксана, представлены в таблице. Некоторые наиболее характерные случаи иллюстрированы микрофотограммами (фиг. 1).

	Ширина полосы *	Положение максимума
Чистая вода	420 см ⁻¹	3 460 см ⁻¹
Диоксан с 20% воды	220 см ⁻¹	3 520 см ⁻¹
» » 10% »	200 см ⁻¹	3 520 см ⁻¹
» » 5% »	160 см ⁻¹	3 510 см ⁻¹ —3 590 см ⁻¹
» » 3½% »	145 см ⁻¹	3 510 см ⁻¹ —3 590 см ⁻¹
» » 2% »	135 см ⁻¹	3 520 см ⁻¹ —3 600 см ⁻¹
» » 1% »	135 см ⁻¹	3 520 см ⁻¹ —3 600 см ⁻¹
Чистый диоксан	—	3 512 см ⁻¹ —3 596 см ⁻¹

Положение максимумов не может быть определено очень точно; поэтому данные округлены. Начиная с концентрации в 5%, намечается расщепление на два максимума, причем длинноволновый максимум (3 510 см⁻¹) значительно сильнее. По мере разведения максимумы слегка смещаются в область больших частот, и интенсивность их постепенно сравнивается. При более низких концентрациях воды (2%, 1%) разделение максимумов более отчетливо, и положение их может быть определено точнее. Два максимума, характеризующих «чистый диоксан», обязаны своим происхождением следам воды, очистить от которых диоксан крайне трудно. Повидимому в нашем случае содержание воды в чистом диоксана составляет около ¼—½%.

Наблюдаемые максимумы кажутся несколько более широкими, чем должно быть, ибо возбуждающей является группа линий (3 650, 3 655 и 3 663 Å), выделяемая черным фильтром, а линейная дисперсия спектрографа незначительна (47 Å/мм).

С другой стороны, невозможность различения в этих максимумах структуры, соответствующей сложности возбуждающей группы, показывает, что полосы, возбуждаемые каждой из этих трех линий, перекрываются, так что каждая из этих полос не уже, чем 20—30 см⁻¹.

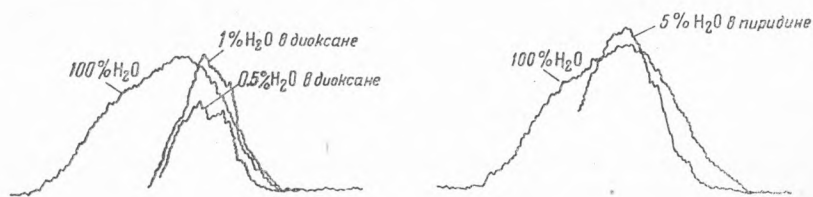
Таким образом опыт показывает, что широкая водяная полоса при значительных разведениях в диоксана распадается на две сравнительно узенькие полоски. Толкование этой пары встречает известные затруднения. Не исключена возможность, что она представляет собой следы сузившейся водяной полосы и линии, характеризующей изолированные молекулы воды (искаженной благодаря воздействию диоксана), подобно тому, как это имеет место в парах воды при 135 атм (1). Однако такое толкование, связанное с известными представлениями о механизме растворения, нуждается в дальнейшей проверке на опытах с другими растворителями. Обращает также на себя внимание некоторое сходство полученных дублетов с дублетами, наблюдавшимися Hibben'ом (4) в кристаллизационной воде, где так же молекула воды окружена ограниченным количеством водяных соседей. Можно во всяком случае констатировать, что разведение воды диоксана приводит в общих чертах к тем же явлениям, как и умень-

* Оценка по данным компаратора.

шение плотности воды за счет нагревания: сильное сужение полосы и смещение ее в область высоких частот с тенденцией к превращению в резкую линию, характеризующую изолированные молекулы.

Сравнительно незначительное изменение спектра при переходе от 20 к 10% раствора и даже к 5% и сильное изменение при дальнейшем разведении связано вероятно с тем обстоятельством, что в первых трех растворах мы имеем соответственно 1, 2 и 4 молекулы диоксана на 1 молекулу воды; при разведении до 2% мы имеем уже 10 молекул диоксана на 1 молекулу воды. Таким образом лишь при значительных разведениях осуществляются условия, благоприятные для изоляции водных молекул друг от друга.

Наши наблюдения находят себе подтверждения в наблюдениях Горди⁽⁵⁾, исследовавшего инфракрасный спектр воды и ее растворов в диоксане. Горди наблюдает постепенное замещение инфракрасного максимума абсорбции (3 μ), характерного для жидкой воды, на максимум 2.8 μ , приближающийся к максимуму водяного пара. В противоположность



Фиг. 1.

Фиг. 2.

нашим данным Горди не находит различий в спектре поглощений при 4% воды и при 2 и 0.5%. Это повидимому можно объяснить тем обстоятельством, что абсорбционная инфракрасная спектроскопия обычно не в состоянии давать детали, отмечаемые по методу спектроскопии рассеянного света.

Результаты, полученные с пиридином (20, 10, 5, 3.5, 2 и 1%) сводятся к следующему. Положение максимума водяной полосы остается неизменным при всех разведениях и совпадает с максимумом чистой воды (3460 см⁻¹) (фиг. 2). По мере уменьшения содержания воды полоса становится однако значительно уже. Исследование малых концентраций затрудняется тем обстоятельством, что в чистом пиридине наблюдается слабая линия, лежащая приблизительно на месте водяного максимума (3460 см⁻¹). Изменение интенсивности этой линии при добавлении воды исключает возможность истолкования ее, как связанной со следами воды в «чистом пиридине».

Несмотря на это осложняющее обстоятельство, можно повидимому утверждать, что при растворении в пиридине не удается создать условий для «изоляции» водных молекул. Дальнейшие исследования в этом направлении должны выяснить роль электрического момента растворителя.

Физический институт им. П. Н. Лебедева.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
3 II 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Ландсберг и С. А. Ухолин, ДАН, XVI, 399 (1937); С. А. Ухолин, ДАН, XVI, 395 (1937). ² J. D. Bernal, Trans. of Farad. Soc., **23**, 114 (1937). ³ J. D. Bernal a. H. D. Megaw, Proc. of Roy. Soc. A, **151**, 384 (1935). ⁴ J. H. Hibben, Journ. of Chem. Phys., **5**, 166 (1937). ⁵ W. Gordy, Journ. of Chem. Phys., **4**, 769 (1937).