Доклады Академии Наук СССР
1938. Том XX, № 7—8

ФИЗИКА

В. И. МАЛЫШЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТЫ ГРУППЫ OH В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

II. КОМБИНАЦИОННЫЙ СПЕКТР РАСТВОРОВ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В CCl_4 и $CHCl_3$

(Представлено академиком Л. И. Мандельштамом 4 VII 1938)

Исследования Ландсберга и Ухолина (1) показали, что резкая линия комбинационного рассеяния, наблюдаемая в парах CH_3OH, соответствует лишь изолированным молекулам. При этом изоляция понимается в смысле отсутствия возмущающего действия на колебания группы OH со стороны окружающих молекул.

Настоящая работа принадлежит к циклу работ, где подобная изоляция достигается путем растворения веществ, содержащих группу OH в различных растворителях.

Исследования Ландсберга и Малышева (2) растворов воды в диоксане и пиридине показали, что в этих случаях в спектре рассеяния нельзя получить острой линии, характерной для изолированных молекул, а наблюдается лишь значительное сужение и смещение полосы. Не исключена возможность, что объяснение этому лежит в наличии атомов кислорода в молекуле диоксана.

Настоящая работа содержит результаты исследования комбинационного спектра растворов метилового спирта (CH_3OH) в CCl_4 и $CHCl_3$.

Тщательная очистка CCl_4 и $CHCl_3$ путем многократной перегонки в вакууме дает возможность получить очень чистые жидкости, спектр рассеяния которых, даже при больших экспозициях, почти не имеет сплошного фона, что важно при исследовании растворов малых концентраций.

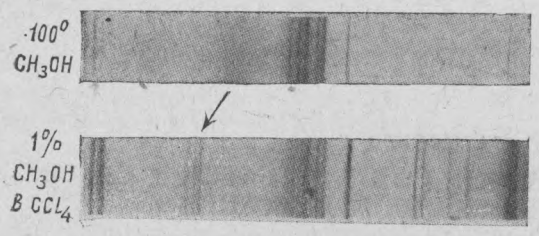
Колебание гидроксильной группы OH в молекуле метилового спирта благодаря взаимодействию с окружающими молекулами наблюдается в спектре рассеяния чистого спирта в виде широкой полосы с максимумом $\nu = 3\,362$ см$^{-1}$.

В спектре рассеяния 1% CH_3OH в CCl_4 вместо широкой полосы наблюдаются три резкие линии, соответствующие трем возбуждающим линиям 3 650 Å, 3 655 Å и 3 663 Å (фиг. 1). Эта линия комбинационного спектра соответствует частоте $\nu = 3\,647$ см$^{-1}$ и по резкости не уступает линии, наблюдаемой в парообразном CH_3OH. Линия смещена по отношению к максимуму полосы чистого спирта на 279 см$^{-1}$, но сдвинута также и по отношению к линии, наблюдаемой в парах CH_3OH, где $\nu = 3\,676$ см$^{-1}$. Этот сдвиг можно объяснить тем, что молекулы спирта разделены не вакуумом, а молекулами растворителя (CCl_4). Появление резкой линии вместо широкой полосы очевидно свидетельствует о наличии в растворе изолированных молекул CH_3OH. Такие же резкие линии наблюдаются и в 2% растворе CH_3OH в CCl_4.

В спектре 5% CH_3OH в CCl_4 наряду с резкими линиями наблюдается также и полоса, которая располагается на том же месте, как и у чистого

CH_3OH. Очевидно в этом растворе наряду с изолированными молекулами CH_3OH имеются и молекулы ассоциированные, т. е. объединенные в комплексы, где колебание группы OH возмущено.

При увеличении концентрации спирта (10, 20, 50%) положение линии и полосы не меняется, но интенсивность полосы возрастает, а интенсивность линии медленно падает, что свидетельствует об убывании числа изолированных молекул, которые однако сохраняются даже в довольно крепких растворах. В растворе в 50% CH_3OH число молекул спирта в два раза больше числа молекул растворителя, и тем не менее наблюдаются линии, т. е. имеются изолированные молекулы. Очевидно изоляцию нужно понимать не только в смысле окружения молекулы спирта молекулами CCl_4, но и в смысле определенной ориентации молекул спирта между собой. Другими словами, мы можем считать молекулу CH_3OH изолированной и в том случае, когда вблизи нее находятся другие молекулы CH_3OH, но ориентированные так, что они не вызывают возмущения колебания группы OH. Далее исследовались растворы CH_3OH в $CHCl_3$—хлороформе (2, 5, 10, 20, 50 и более 50%). Хлороформ в отличие от CCl_4 имеет электрический момент $\mu=1.1510^{-18}$. В спектре 2% CH_3OH в $CHCl_3$ также вместо полосы наблюдаются три резкие линии с частотой $\nu=3.630$ см$^{-1}$, ширина которой несколько больше, чем у растворов в CCl_4. Таким образом различие в природе растворителя сказалось на небольшом смещении частоты (17 см$^{-1}$) колебания OH изолированных молекул и на ширине линии. При увеличении концентрации спирта наряду с линией появляется также и полоса, интенсивность которой растет с увеличением концентрации. Но в отличие от растворов в CCl_4 здесь полоса появляется при больших концентрациях. Если сравнить спектры растворов в CCl_4 и в $CHCl_3$ при одинаковых концентрациях, то в CCl_4 относительная интенсивность полосы значительно больше, чем в $CHCl_3$ (фиг. 2).



Фиг. 1.

Фиг. 2.

Итак, наличие электрического момента у молекул растворителя лишь незначительно изменяет собственную частоту OH, но, взаимодействуя с моментом молекул спирта, затрудняет их взаимную ориентацию, благоприятную для возмущения колебания OH. Попытка обнаружить линию изолированных молекул при концентрациях, бо́льших 50%, затрудняется тем, что полоса становится весьма интенсивной и ее края покрывают слабую линию.

Физический институт Академии Наук СССР
и Физический институт Московского
государственного университета.

Поступило
4 VII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. С. Ландсберг и С. А. Ухолин, ДАН, XVI, № 8 (1937). [2] Г. С. Ландсберг и В. И. Малышев, ДАН, XVIII, № 8 (1938).