

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. БАТУЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ГИДРООКИСЕЙ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
СВЕТА**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 6 XII 1947)

В предыдущих работах ⁽¹⁾ нами было показано, что гидроксильная группа мономерных молекул жирных кислот обладает наиболее низкой частотой, а в димерных и полимерных комплексах она наиболее сильно смещена в сторону низких частот сравнительно с частотой гидроксильной группы других классов соединений. Естественно встает вопрос: какую оптическую характеристику имеет антипод кислотной гидроксильной группы — гидроксильная группа оснований?

Безводные гидроокиси и их водные растворы были предметом довольно многочисленных исследований методом комбинационного рассеяния света ⁽²⁻⁸⁾. Следует отметить, что основные выводы, которые делались на основании этих исследований, находились под сильным влиянием концепции Бернала о водородной и гидроксильной связи и установленного им рентгенографического критерия наличия и отсутствия водородной связи. По Берналю ⁽⁹⁾, при установлении водородных мостиков расстояние между кислородами в случае собственно водородной связи (полный протонный резонанс) составляет около 2,54 Å, при гидроксильной связи 2,70—2,80 Å; если же это расстояние достигает 3 Å или более, то в этом случае нет ни водородной, ни гидроксильной связи. Так, у гидроокисей металлов I и II групп расстояние между двумя кислородами соседних молекул достигает или превышает 3 Å: у КОН 2,96 Å, NaOH 3,12 Å, LiOH 3,16 Å, Ca(OH)₂ 3,06 Å, Mg(OH)₂ 3,00 Å и т. д.; по Берналю, между ними нет ни водородной, ни гидроксильной связи. У В(OH)₃, Те(OH)₆, Al(OH)₃ расстояние между кислородами соседних молекул не превышает 2,8 Å; по Берналю, здесь может иметь место гидроксильная связь.

Эти заключения находили, казалось, подтверждение в данных по комбинационному рассеянию света. Дело в том, что частота гидроксильной группы у безводных гидроокисей представлена изолированной линией (в см⁻¹: у КОН и NaOH 3630, Ca(OH)₂ 3610 и т. д.). Эта линия находится в спектральном интервале, в котором обычно наблюдаются частоты гидроксильной группы изолированных молекул воды (3650), метилового спирта (3670), фенола (3603) и т. д. Отсюда непосредственно напрашивается вывод, что и в ионных решетках безводных гидроокисей нет ни водородных, ни гидроксильных связей, в согласии с рентгенографическим критерием Бернала.

В водных растворах (при концентрациях от 3 N и выше), в которых гидроксил, как и в кристаллах, выступает в виде иона, частота OH сохраняется без изменения в виде линии, лишь слегка уширенной. Это значит, согласно излагаемой концепции, что если в кристаллической решетке ион OH⁻ не участвует в образовании водородной связи, то он оказывается свободным от водородной связи и в водных

растворах гидроокисей, тогда как гидроксилы воды связаны между собой водородной связью. Выходит, что отрицательное поле иона OH^- как бы предохраняет его от вступления в водородную связь и что частота свободного иона OH^- лежит в области $3600\text{--}3630\text{ см}^{-1}$.

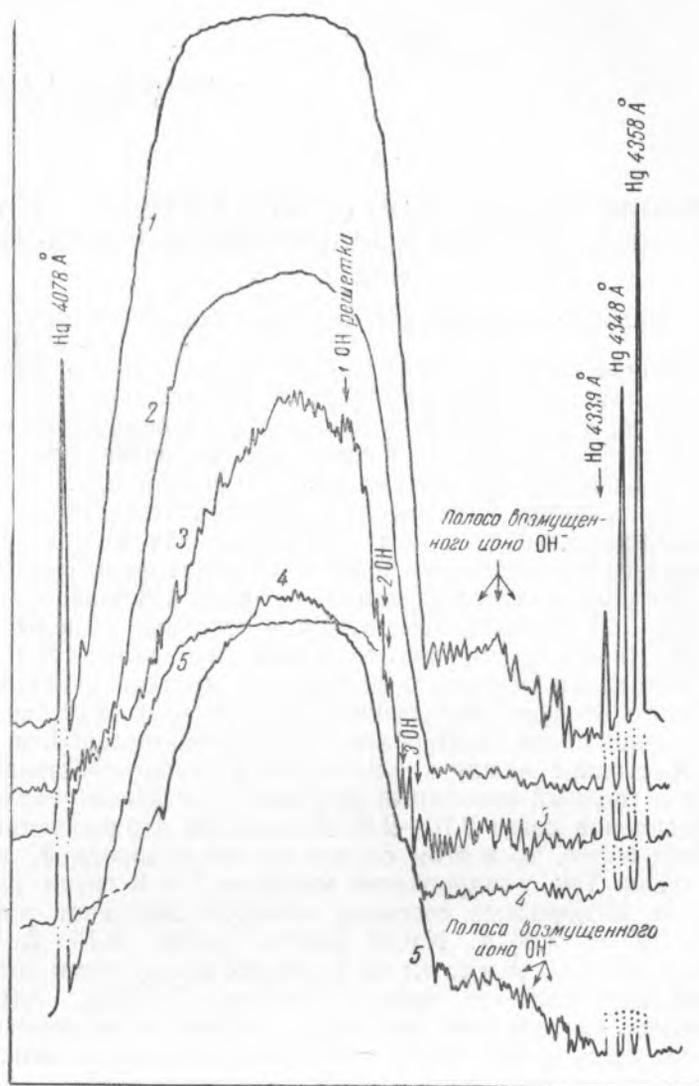


Рис. 1. Микрофотограмма спектров комбинационного рассеяния света: 1—0,5% $\text{KOH} + \text{вода}$; 2—вода; 3—40% $\text{KOH} + \text{вода}$; 4—10% $\text{KOH} + \text{вода}$; 5—0,5% $\text{NaOH} + \text{вода}$. Возбуждающий триплет: $3650, 3655, 3663\text{ \AA}$

Но в таком случае получается, что оптические характеристики гидроксильной группы оснований и гидроксильной группы изолированных молекул кислот почти тождественны, что вызывает сомнения, так как химическая природа гидроксила кислот и гидроксила оснований слишком различна. В природе молекулы кислот заложена склонность к диссоциации по связи O—H с разрушением гидроксильной группы (I), в природе молекул основания заложена склонность к диссоциации по связи R—O с сохранением гидроксильной группы (II):



Поэтому нам представляется необходимым в некотором существенном отношении расширить имеющийся экспериментальный материал и в связи с новыми данными дать другую, отвечающую действительности интерпретацию приведенных выше фактов.

В полученных нами спектрах сильно концентрированных растворов КОН, NaOH (40% по весу) на коротковолновой границе широкой водной полосы резко выделяется частота в виде несколько уширенной линии 3630 см^{-1} . Так как возбуждающей линией служит триплет $27388, 27353, 27293\text{ см}^{-1}$, то эта частота выступает в виде несколько размытого комбинационного триплета (рис. 1). По мере уменьшения концентрации (до 0,5% по весу) частота 3630 см^{-1} начинает постепенно размываться и исчезать и даже при 10% она уже незаметна, но зато с высокочастотной стороны полосы появляется размытая полоска, середина которой приходится примерно на 3950 см^{-1} ; спектральный интервал, занимаемый ею, около 400 см^{-1} ; эта полоса хорошо видна на микрофотограмме рис. 1.

Эти новые данные проливают свет на проблему водородной связи в щелочах. В сильно концентрированных водных растворах гидроокисей сохраняется квазикристаллическая структура. Как раз на это обстоятельство и указывает резкая линия (в нашем спектре — триплет) на высокочастотной границе водной полосы, совпадающая по частоте с триплетом гидроксила кристаллической гидроокиси. В растворах малой концентрации квазикристаллическая структура целиком уже разрушается, диссоциация на ионы усиливается. Высвободившиеся из квазикристаллической решетки ионы OH^- обладают уже своей, более высокой частотой, вследствие чего и происходит исчезновение частоты 3630 см^{-1} и появление новой полоски, середина которой приходится на 3950 см^{-1} . Высвободившийся из квазикристаллической решетки ион гидроксила попадает, однако, в окружение молекул воды и образует с ними те или иные водородные связи, чем и объясняется появление не изолированной линии иона гидроксила, а полоски. Если бы удалось получить „изолированный ион OH^- “, то его частота лежала бы во всяком случае выше высокочастотной границы вновь наблюдаемой полоски, т. е. она равнялась бы не менее 4200 см^{-1} .

Так как сравнительно с этой условной частотой иона OH^- , или же сравнительно с серединой наблюдаемой полосы гидроксильного иона 3950 см^{-1} частота $\text{OH}^- 3630\text{ см}^{-1}$ кристаллической и квазикристаллической решетки (концентрированный водный раствор гидроокиси) резко смещена (на $\sim 300\text{ см}^{-1}$), то это ясно указывает на то, что гидроксильный ион и в этих решетках образует водородные связи*, т. е. что это не свободный ион⁽¹⁰⁾. В этой связи следует отметить, что у амфотерных соединений вроде $\text{Al}(\text{OH})_3$, а тем более у соединений типа $\text{V}(\text{OH})_3$, $\text{Te}(\text{OH})_3$ и др., которые уже утратили основной характер и являются „кислотами“, смещение частоты OH должно быть более значительным; у кристаллической $\text{V}(\text{OH})_3$ частота OH в виде четкого дублета смещена уже в область $3170, 3240\text{ см}^{-1}$ (8, 11-13).

На рис. 1 нами приведена микрофотограмма специально приготовленной воды, свободной от продуктов выщелачивания, которое всегда имеет место в обычных условиях перегонки и хранения воды в стеклянной посуде. Как перегонка, так и снимки делались в кварцевых сосудах. В спектрах этой воды высокочастотная полоска OH^- отсутствует: в чистой воде концентрация ионов OH^- , как известно, крайне незначительна**.

* Основным признаком оптического проявления водородной связи является смещение частоты OH в сторону длинных волн, а не размывание ее в полосу⁽¹⁰⁾.

** Выражаю благодарность Д. Н. Курсанову и З. Н. Парнас за предоставление для исследования воды, полученной в специальных условиях в кварцевом сосуде.

Вместе с тем следует отметить, что введенный Берналем рентгенографический критерий образования водородной связи, получивший широкое распространение, не отвечает действительности. Этот критерий был введен Берналем не в результате непосредственных рентгенографических данных о водородной связи: рентгенографический метод непосредственно не определяет положения атома водорода. Рентгенографические данные о межуатомных расстояниях $O \dots O$ (сами по себе правильные) были поставлены Берналем в соответствие с вытекавшей из его концепции водородной связи классификацией веществ с гидроксильной группой на три вида: 1) образующих водородную связь — жирные кислоты и др., 2) образующих гидроксильную связь — вода, спирты и др., 3) не образующих ни водородной, ни гидроксильной связи — гидроокиси щелочных металлов I и II групп и др. Но эта классификация была построена Берналем на недостаточных и неверных оптических данных⁽¹⁴⁾. После обнаружения нами частот гидроксильной группы в спектрах жирных кислот теряет всякий смысл говорить о водородной и гидроксильной связях в смысле Бернала. Что касается утверждения, что гидроокиси щелочных металлов I и II групп не образуют водородной связи, то оно делалось еще до создания концепции Бернала на основе недостаточного материала и поэтому ошибочного отождествления частоты 3630 см^{-1} у KOH и NaOH с частотой невозмущенного иона OH^- (^{3, 5, 2}) и др.). Поскольку в свете наших результатов эта классификация Бернала отпадает, то в целом оказывается несостоятельным и его рентгенографический критерий образования водородной связи. Конечно, межуатомные расстояния $O \dots O$ находятся в соответствии с характером водородной связи, ее энергией, однако в это соответствие нельзя вкладывать тот смысл, который вкладывал в него Берваль, в частности должен быть пересмотрен (именно — повышен) предел межуатомного расстояния $O \dots O$ в 3 \AA , как крайний предел возможного образования водородной связи.

Полученные нами результаты указывают на то, что оптические характеристики гидроксильных групп кислот и оснований резко различны. Оказывается, что оптическое проявление процессов водородной связи рассмотренных оснований происходит в значительно более высоком интервале частот ($4200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$), чем у кислот ($3600\text{—}2800 \text{ см}^{-1}$), что находится в полном согласии с резко отличной химической природой гидроксильных групп кислот и оснований и с разной степенью прочности образующихся в них водородных связей.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
6 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Батуев, ДАН, **52**, № 5 (1946); **53**, № 4 (1946); **53**, № 6 (1946); Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, № 4 (1947). ² P. Krishnamurti, Ind. J. Phys., **5**, 651 (1930). ³ L. Woodward, Phys. Z., **32**, 261 (1931). ⁴ R. Bär, Z. Phys., **79**, 455 (1932). ⁵ J. Nielsen, *ibid.*, **76**, 55 (1932). ⁶ J. Thompson and J. Nielsen, Phys. Rev., **37**, 1669 (1931). ⁷ C. Hatley and D. Callihan, *ibid.*, **38**, 909 (1931). ⁸ Г. С. Ландсберг и Ф. С. Барышанская, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, 509 (1946). ⁹ J. D. Bernal, H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. London, A **151**, 384 (1935); J. D. Bernal, Trans. Farad. Soc., **33**, 211 (1937). ¹⁰ М. И. Батуев, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, № 4 (1947). ¹¹ L. Kahovec, Z. phys. Chem., **40** B, 135 (1938). ¹² J. H. Hibben, J. Chem. Phys., **5**, 710 (1937). ¹³ R. Ananthakrishnan, Proc. Indian. Acad. Sci., **5** A, 285 (1937). ¹⁴ М. И. Батуев, ДАН, **59**, № 5 (1947).